

Physics Lib.

*a. Ross*

FEB 3 1949

6. FOLGE, 1947, BAND 1, HEFT 6

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 436. Band

#### Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,  
M. v. LAUE, W. MEISSNER, F. PASCHEN †, M. PLANCK,  
R. W. POHL, R. ROMPE, R. SEELIGER,  
A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

#### Herausgegeben von

E. GRÜNEISEN      F. MÖGLICH      M. PLANCK  
Marburg/L.           Berlin            Göttingen



JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionsschluß am 1. August 1947

rein mit  
stellung  
spricht.  
ssungen  
ndionen  
vo viele

gangen.  
chneten  
n AgBr  
experi-  
des Zu-  
daß für  
r Form  
gen (13)  
lgebiete  
mentell  
et wur-  
sen der

merk-  
atz be-  
-Ionen,  
n AgBr  
nun die  
en läßt.  
der Ag<sub>0</sub>  
infolge  
trischer  
weitere

nschule.

Weg 71  
8 B  
18

## Inhalt

	Seite
Portrait von Eduard Grüneisen zum 70. Geburtstag .....	273
R. W. Pohl und F. Stöckmann, Göttingen: Die Rolle sekundärer Elektronen bei der lichtelektrischen Leitung (Mit 5 Abbildungen) .....	275
W. Weizel, Bonn und R. Rompe, Berlin: Theorie des elektrischen Funkens. (Mit 6 Abbildungen) .....	285
J. M. Keller, K. Maetzig und F. Möglich, Berlin: Über die Kinetik des photographischen Entwicklungsprozesses unter besonderer Berücksichtigung rasch arbeitender kombinierter Fixierentwickler. (Mit 6 Abbildungen) ..	301

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn *Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen*, (16) Marburg/L., Mainzer Gasse 33, oder Herrn *Prof. Dr. F. Möglich*, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den *Zitaten* wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „*Physikalischen Berichte*“ vorangestellt ist.

Bezugspreis je Band zu 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden, RM. 34.—. Porto: Inland RM. 1.20. Preis eines Einzelheftes RM. 5.20, eines Doppelheftes RM. 10.40. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Seite  
273  
275  
285  
291

vorher  
nahme  
er Ver-  
er Ver-  
ert der

Grüneisen,  
n-Buch,

Korrekt-  
en sind

m Ver-  
ellt ist.  
34.—.  
elheftes  
n auch



EDUARD GRÜNEISEN

zum 70. Geburtstag am 26. Mai 1947

A

6. I

I

inne  
gem  
hina

ele

Ele

We

die  
wie  
im

ver

wir  
gas  
frei  
wer  
 $I_m$

ele  
kun

so  
tro  
wer  
gun

# ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE \* BAND 1, HEFT 6 \* 1947

## Die Rolle sekundärer Elektronen bei der lichtelektrischen Leitung

Von R. W. Pohl und F. Stöckmann

(Mit 5 Abbildungen)

Geheimrat Eduard Grüneisen zum 70. Geburtstag gewidmet

### Inhaltsübersicht

§ 1 zeigt, daß in lichtelektrischen Zellen, gleichgültig, ob sie die äußere oder innere lichtelektrische Wirkung benutzen, zu den durch Lichtquanten wanderfähig gemachten „primären“ Elektronen durch Folgeprozesse „sekundäre“ Elektronen hinzukommen können.

§ 2 erläutert allgemein die Rolle der sekundären Elektronen bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen.

§ 3 zeigt, warum lichtelektrische Ströme auch bei Anwesenheit sekundärer Elektronen gesättigt werden können, sofern am Dunkelstrom Ionen beteiligt sind.

§ 4 sucht für den Sonderfall der Sättigungsströme klar zu machen, in welcher Weise die sekundären Elektronen eine Verstärkung bewirken.

Daran anknüpfend bringen die §§ 5 und 6 eine vereinfachte Herleitung für die wichtigsten Formeln der lichtelektrischen Leitung, an der sowohl primäre wie sekundäre Elektronen beteiligt sind. Dabei beanspruchen wir in keiner Weise, im Ergebnis Neues zu bringen.

Im § 7 werden die Aussagen der Formeln erörtert und im § 8 durch Modellversuche erläutert.

### § 1. Primäre und sekundäre Elektronen in lichtelektrischen Zellen

Lichtelektrische Zellen, in denen die äußere lichtelektrische Wirkung benutzt wird, z. B. an Kathoden aus Alkalimetall, werden häufig mit verdünnten Edelgasen gefüllt. Dann kommen zu den primären, vom Licht aus der Kathode befreiten Elektronen sekundäre hinzu, die im Gase durch Stoßionisation gebildet werden. Das führt zu einer wesentlichen Verstärkung des „lichtelektrischen Stroms“  $I_m = I_{\text{hell}} - I_{\text{dunkel}}$ .

Ähnlich, wenn auch keineswegs gleichartig, liegen die Dinge bei den lichtelektrischen Zellen, die, wie etwa Selenzellen, auf innerer lichtelektrischer Wirkung beruhen.

Ist der Dunkelstrom elektrolytisch (mit dem Grenzfall mancher Isolatoren) so entsteht der lichtelektrische Strom  $I_m = I_{\text{hell}} - I_{\text{dunkel}}$  nur durch solche Elektronen, die infolge der Lichtabsorption im Inneren des Kristalls wanderfähig werden. Dieser Strom läßt sich mit wachsender Spannung sättigen. Der Sättigungswert erlaubt es, die Zahl der wanderfähig gemachten Elektronen mit der

Zahl der absorbierten Lichtquanten zu vergleichen<sup>1)</sup>. Diesen Strom haben wir „primären lichtelektrischen Strom“ genannt.

Die meisten der lichtelektrisch leitenden Kristalle, so auch Selen, enthalten im Dunkelstrom Elektronen, meist sogar überwiegend. Dann kommen zu den primären im Inneren des Kristalles wanderfähig gemachten Elektronen sekundäre hinzu. Sie werden aus der Kathode in den Kristall hineingezogen, weil die primären Elektronen den Widerstand der belichteten Strombahn herabsetzen und dadurch die elektrische Feldstärke unmittelbar vor der Kathode vergrößern. Durch diese zusätzlichen sekundären Elektronen kann eine Verstärkung eintreten; der zusätzlich infolge der Belichtung auftretende Strom  $I_m = I_{\text{hell}} - I_{\text{dunkel}}$  wird oft viel größer als der primäre lichtelektrische Strom, den die vom Licht im Inneren des Kristalles wanderfähig gemachten Elektronen für sich allein liefern würden, falls der Kristall rein elektrolytisch leitete.

Die Rolle der sekundären Elektronen bei der lichtelektrischen Leitung<sup>2)</sup> ist immer noch nicht so bekannt, wie es ihrer Wichtigkeit und der Einfachheit der Erscheinung entspricht. Deswegen wollen wir sie noch einmal klar zu machen suchen.

## § 2. Allgemeines über die Rolle der sekundären Elektronen bei der lichtelektrischen Leitung

Man denke sich einen Kristall zwischen zwei Elektroden in seiner ganzen Länge belichtet. Infolge der quantenhaften Lichtabsorption werden neutrale Moleküle in Elektronen und positive Ionen dissoziiert. Diese „photochemische Reaktion“ schafft eine bestimmte Konzentration wanderfähiger Elektronen. Die positiven Ionen sind — wie ja die überwiegende Mehrzahl aller Ionen in Kristallgittern! — nicht beweglich, liefern also keinen Beitrag zu einer schon zuvor im Dunkeln vorhandenen Leitfähigkeit. Das ist experimentell meist erfüllt und wird in allem Folgenden vorausgesetzt.

Die wanderfähigen Elektronen erhöhen als zusätzliche Ladungsträger den Strom. Sie können aus zwei Gründen wieder verschwinden: Entweder erreichen sie die Anode und treten in diese ein; oder sie verbinden sich, thermisch nicht mehr abspaltbar, mit „Elektronenfängern“ in einer „Verlustreaktion“



Als Elektronenfänger wirken im allgemeinen die positiven Ionen, von denen die Elektronen bei oder nach der photochemischen Reaktion abgespalten worden sind; außerdem aber auch Fremdmoleküle im weitesten Sinn, einschließlich lokaler Gitterfehler, vielleicht sogar normale Gitterbausteine des Kristalles. Die Geschwindigkeit dieser Verlustreaktion bestimmt die mittlere Lebensdauer der wanderfähigen Elektronen.

Die Lebensdauer hängt im allgemeinen von der Konzentration der wanderfähigen Elektronen ab. Oft kann man aber diese Konzentration klein gegen die der Fänger machen. Dann gilt für die Elektronen ein exponentielles Verlustgesetz, und die mittlere Lebensdauer  $\tau$  wird von der Konzentration der wanderfähigen Elektronen unabhängig. Diesen Fall werden wir in den §§ 5 und 6 ausführlich behandeln.

<sup>1)</sup> B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik **17**, 331 (1923).

<sup>2)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik **108**, 55 (1937); **112**, 252 (1939); R. Hilsch, Naturwiss. **27**, 489 (1939).

Jedes abwandernde Elektron läßt eine positive Restladung zurück. Sie wird in nicht isolierenden Kristallen nach kurzer Zeit<sup>3)</sup> durch die Elektrizitätsträger der Dunkelleitung ausgeglichen. Erfolgt der Ausgleich durch ein Ion, so ist er endgültig. Erfolgt er durch ein Elektron des Dunkelstromes, so kann dieses als sekundäres Elektron zur Anode weiterwandern, falls es nicht durch eine Verlustreaktion festgelegt wird. Auf diese Weise kann sich an jedes primäre Elektron eine Kette von sekundären anschließen. Diese wird um so länger, je kleiner der Ionenanteil des Dunkelstromes ist und wird unendlich lang für rein elektronische Dunkelleitung.

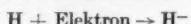
Beispiel: In einem KBr-KH-Mischkristall macht das Licht die photochemische Reaktion



und an diese schließt sich die thermische Dissoziation



an. Nach Abwanderung des Elektrons bedeutet die Anwesenheit des neutralen H-Atomes an Stelle des negativen H<sup>-</sup>-Ions eine positive Restladung. Wird diese elektrolytisch durch Abwandern eines K<sup>+</sup>-Ions aus seiner Nachbarschaft beseitigt, so kann das verbleibende neutrale H-Atom den Strom nicht weiter durch Heranholen sekundärer Elektronen verstärken. Wird jedoch die positive Restladung durch ein Elektron ausgeglichen, so kann dieses entweder als sekundäres Elektron weiterlaufen und eine ganze Kette nach sich ziehen oder es wird durch die Verlustreaktion



festgelegt. Dadurch ist der alte Zustand vor der Lichtabsorption, nämlich H<sup>-</sup> neben K<sup>+</sup> im Gitter, wieder hergestellt.

### § 3. Die Sättigung lichtelektrischer Ströme

Sowohl die primären Elektronen wie die Ketten der sekundären durchlaufen den Kristall in um so kürzerer Zeit, je höher die Feldstärke ist. Mit wachsender Feldstärke wird also ein zunehmender Teil der Ketten die Anode erreichen, bevor sie durch eine Verlustreaktion vorzeitig abreissen, d. h. eher abreissen, als ein elektrolytischer Ausgleich der positiven Restladungen erfolgt. Daher vermindern sich die Elektronenverluste mit wachsender Feldstärke, wenn die Ketten endliche Länge haben, d. h. wenn am Dunkelstrom Ionen beteiligt sind. Schließlich gelangen sämtliche Elektronen, sowohl die primären wie die sekundären (in einer gegen ihre mittlere Lebensdauer kleinen Zeit), verlustlos aus dem Kristall in die Anode; der Ausgleich der positiven Restladungen wird dann ganz den Ionen des Dunkelstromes überlassen. So kommt bei rein elektrolytischer und bei gemischter Dunkelleitung mit wachsender Spannung ein Sättigungsstrom zustande.

Bei rein elektronischem Dunkelstrom hingegen wird jedes abwandernde Elektron notwendig wieder durch ein Elektron ersetzt. Damit entfällt die Möglichkeit, die (unendlich lange) Kette der sekundären Elektronen in endlicher Zeit aus dem Kristall herauszuziehen. Darum kann man die Elektronenverluste nicht durch eine Steigerung der Feldstärke vermindern. Vielmehr stellt sich bei Dauerbelichtung des Kristalls unabhängig von der Feldstärke ein stationärer Zustand

<sup>3)</sup> Die Relaxationszeit, innerhalb derer die Restladungen auf den Bruchteil 1/e abnehmen, ist  $T = C R = e \epsilon_0 / \kappa_d$  ( $C$  = Kapazität,  $R$  = Widerstand eines Kristallvolumens  $F l$ ,  $\epsilon_0$  = Influenzkonstante =  $8,86 \cdot 10^{-12}$  Amperesek/Voltmeter;  $\kappa_d$  = Dunkelfähigkeit,  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante).

ein, in dem die Bildung wanderfähiger Elektronen durch die photochemische Reaktion und die Bindung der Elektronen durch Verlustreaktionen gleich häufig erfolgen. Dieses Gleichgewicht bedingt eine zusätzliche Elektronenkonzentration und dementsprechend eine erhöhte Ohmsche Leitfähigkeit. Folglich ist es nicht möglich, bei rein elektronischer Dunkelleitung lichtelektrische Sättigungsströme herzustellen.

Trotzdem ist dieser Grenzfall nicht nur technisch, sondern auch physikalisch bedeutsam. Er lässt sich durch geeignete Vorbehandlung in den „Halbleiter“ verwirklichen. In günstigen Fällen sind in der Dunkelleitung Strom und Spannung einander proportional, es gilt das Ohmsche Gesetz<sup>4)</sup>. Dann treten bei homogener Bestrahlung des ganzen Halbleiters keine Feldverzerrungen auf; das erleichtert wesentlich die quantitative Behandlung. So liefern Kristalle mit rein elektronischer Dunkelleitung ein reichhaltiges Material zur Untersuchung der photochemischen Reaktionen und Gegenreaktionen, durch die der Bestand wanderfähiger Elektronen bestimmt wird.

#### § 4. Die Verstärkung lichtelektrischer Sättigungsströme

Im Falle der Sättigung lässt sich die Verstärkung lichtelektrischer Ströme durch sekundäre Elektronen recht anschaulich darstellen. Zu diesem Zweck denken wir uns die in Abb. 1 skizzierte Anordnung: Ein schmaler Kristallstreifen wird mit einer „Lichtsonde“ bestrahlt.

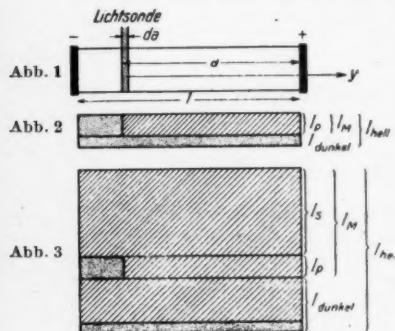


Abb. 1-3. Zur Verstärkung gesättigter lichtelektrischer Ströme

Zuwachs des Ionenstromes ist es, der die positiven Restladungen entfernt.

Für den gesättigten Primärstrom gilt die Beziehung

$$I_p = \frac{\eta N e}{t} \cdot \frac{a}{l}, \quad (1)$$

( $e$  = Elementarladung =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Amperesek.)

falls  $N$  Lichtquanten in der Zeit  $t$  mit einer Ausbeute  $\eta$  insgesamt  $n = \eta \cdot N$  Elektronen abspalten,  $a$  den Abstand der Lichtsonde von der Anode und  $l$  die Länge des Kristalles bedeutet.

Im zweiten Falle sind schon im Dunkelstrom neben Ionen auch Elektronen vorhanden. Als Beispiel sei das Verhältnis von Elektronen- zu Ionen-Leitfähigkeit  $\kappa_e/\kappa_i = 4$  gewählt. Dann erhalten wir die in Abb. 3 skizzierten Verhältnisse.

<sup>4)</sup> Sehr große Abweichungen vom Ohmschen Gesetz findet man bei den Sulfidphosphoren, die sonst ihrer optischen Eigenschaften halber für die Untersuchung der lichtelektrischen Leitung besonders geeignet wären. Vgl. z. B. B. Gudden und R. W. Pohl, Z. Physik 8, 98 (1920); 4, 206 (1921); 21, 1 (1924).

Rechts von der Lichtsonde addiert sich infolge der Belichtung dem Dunkelstrom  $I_{\text{dunkel}}$  wieder ein primärer Elektronenstrom  $I_P$  (schraffiert). Wieder ist links von der Lichtsonde der im Dunkeln fließende Ionenstrom um  $I_P$  vergrößert worden, um die positiven Restladungen zu entfernen. Auch hier ist eine Zunahme der elektrischen Feldstärke links von der Sonde die Ursache für die Vergrößerung des Ionenstromes. Diesmal ist aber die Zunahme des Ionenstromes nicht zu erreichen, ohne daß das Feld auch den im Dunkeln fließenden Elektronenstrom vergrößert. Dieser Zuwachs des Elektronenstromes beträgt in unserem Beispiel

$$I_S = 4 I_P \quad \text{oder allgemein} \quad I_S = \frac{x^e}{x^i} \cdot I_P. \quad (2)$$

( $I_S$  haben wir früher Sekundärstrom genannt.)

Insgesamt fließt daher infolge der Belichtung ein Sättigungsstrom

$$I_M = I_P + I_S = \left(1 + \frac{x^e}{x^i}\right) I_P. \quad (3)$$

Wir finden also für den Sättigungsstrom einen Verstärkungsfaktor

$$V = I_M/I_P = \frac{x^e + x^i}{x^i},$$

im Beispiel  $V = 5$ .

Schließlich setzen wir für die Dunkelleitfähigkeit

$$\left. \begin{array}{l} \text{den Elektronenanteil } \frac{x^e}{x^e + x^i} = \gamma, \\ \text{den Ionenanteil } \frac{x^i}{x^e + x^i} = (1 - \gamma). \end{array} \right\} \quad (4)$$

Die Zusammenfassung der Gl. (1), (3) und (4) ergibt

$$I_M = \frac{\eta N e}{t} \frac{a}{(1 - \gamma)} \frac{1}{l}, \quad (5)$$

in Worten: der größte Teil des lichtelektrischen Stromes wird durch das Licht lediglich in einem sekundären Vorgang ausgelöst. Trotzdem gibt es einen Sättigungsstrom  $I_M$ , und dieser wird nach Gl. (5) eindeutig durch die Zahl  $N$  der in der Zeit  $t$  absorbierten Lichtquanten bestimmt.

In obigem Beispiel konnten wir den lichtelektrischen Strom gedanklich — aber nicht experimentell — in zwei Anteile zerlegen: den Primärstrom  $I_P$ , der auftreten würde, wenn die Dunkelleitung allein durch Ionen erfolgte, und den Sekundärstrom  $I_S$ , der von den sekundären, aus der Kathode stammenden Elektronen herrührt. Eine solche gedankliche Zerlegung ist oft bequem und fruchtbar<sup>5)</sup> gewesen, ist aber nur in einfachen Fällen sinnvoll durchzuführen.

### § 5. Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes bei elektrolytischer Dunkelleitung

Hat man die Rolle der sekundären, aus der Kathode kommenden Elektronen erst einmal erkannt, so ist der allgemeine Zusammenhang zwischen einem lichtelektrischen Strom  $I_m$ , der Spannung und der Zahl  $N$  der in der Zeit  $t$  absorbierten Lichtquanten unschwer herzuleiten. Am einfachsten macht man es in zwei Schritten. Man beginnt mit einer rein elektrolytischen Dunkelleitung (Grenzfall Isolator), behandelt also zunächst nur den primären lichtelektrischen Strom. Das geschieht in diesem Paragraphen.

<sup>5)</sup> B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik 6, 248 (1921).

Wir knüpfen an die erste Arbeit aus unserem Kreis an, in der die Verluste der Elektronen auf ihrem Wege zur Anode durch ein Exponentialgesetz dargestellt wurden. Damals benutzte K. Hecht<sup>6)</sup> die in Abb. 1 skizzierte Anordnung, also die Bestrahlung des Kristalles mit einer Lichtsonde.

Werden in der Zeit  $t$  im Bereich der Lichtsonde  $n_0$  Elektronen wanderfähig gemacht, und erreichen  $n_y$  auf ihrem Wege zur Anode den Ort  $y$ , so ist

$$n_y = n_0 e^{-\frac{y}{w}}. \quad (6)$$

Dabei ist  $w$  der mittlere Schubweg der Elektronen. Er ergibt sich als Folge der mittleren Lebensdauer  $\tau$  der Elektronen. Für den Schubweg gilt, wenn das Elektron im homogenen Felde  $E$  bei einer Beweglichkeit  $v$  die Geschwindigkeit  $u$  erhält,

$$w = u \tau = v E \tau. \quad (7)$$

Während ihrer Wanderung zur Anode erzeugen die Elektronen nach der Grundgleichung aller Leitungsströme den Strom

$$I_m = \frac{e}{t} \int_0^a n_y \frac{dy}{l}. \quad (8)$$

( $e$  = Elementarladung =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Amperesek.  $a$  = Abstand der Lichtsonde von der Anode,  $l$  = Abstand der Elektroden.)

Die Gl. (6) und (8) ergeben zusammengefaßt und integriert den lichtelektrischen Strom

$$I_m = \frac{n_0 e}{t} \frac{w}{l} \left( 1 - e^{-\frac{a}{w}} \right). \quad (9)$$

Die  $n_0$  im Bereich der Lichtsonde wanderfähig gemachten Elektronen entstehen mit einer Ausbeute  $\eta$  durch Absorption von  $N$  Lichtquanten, also  $n_0 = \eta N$ . Ferner setzen wir zur Kürzung

$$\frac{\text{Schubweg } w}{\text{Kristallänge } l} = \frac{v \tau U}{l^2} = B. \quad (10)$$

( $U$  = Spannung zwischen den Elektroden.)

Dann erhält man für den mit einer Lichtsonde erzeugten lichtelektrischen Strom

$$I_m = \frac{\eta N e}{t} B \left[ 1 - e^{-\frac{a}{lB}} \right]. \quad (11)$$

(Für große Werte von  $B = w/l$ , erhält man für den Sättigungsstrom  $I_M$  die oben gebrachte Gl. (1).)

Eine zweite Integration über alle möglichen Sondenstellungen (Kristallänge  $l$ ) ergibt den Strom für einen in seiner ganzen Breite homogen belichteten Kristall

$$I_m = \frac{\eta N e}{t} B \left[ 1 - B \left( 1 - e^{-\frac{1}{B}} \right) \right]. \quad (12)$$

(Hier:  $N$  = Zahl der im ganzen Kristall absorbierten Lichtquanten.)

<sup>6)</sup> K. Hecht, Z. Physik 77, 235 (1932); W. Lehfeldt, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl., Neue Folge 1, 171 (1935).

Bisher ist elektrolytischer Dunkelstrom vorausgesetzt, mit dem Grenzfall mancher Isolatoren. Der lichtelektrische Strom  $I_m$  ist also bisher mit dem primären lichtelektrischen Strom  $I_p$  identisch. Die Gleichungen (11) und (12) sind die von K. Hecht und von W. Lehfeldt benutzten. Im folgenden Paragraphen werden wir Kristalle mit gemischter Dunkelleitung behandeln.

### § 6. Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes bei gemischter Dunkelleitung<sup>7)</sup>

Sollen an einem lichtelektrischen Strom sekundäre Elektronen beteiligt sein, so muß der Dunkelstrom außer Ionen auch Elektronen enthalten. In der Dunkelleitfähigkeit sei

$$\text{der Ionenanteil } \frac{\alpha^i}{\alpha^i + \alpha^e} = (1 - \gamma). \quad (4)$$

Bei Anwesenheit von Elektronen im Dunkelstrom ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine positive Restladung durch Ionen ausgeglichen wird, nur noch  $(1 - \gamma)$ . Das bedeutet, daß je Lichtquant nicht  $\eta$  Elektronen den Weg  $a$  zur Anode zurücklegen können, sondern eine größere Anzahl von Elektronen, nämlich  $\eta/(1 - \gamma)$ . Das ist formal dasselbe, als ob  $\eta$  Elektronen statt des Weges  $a$  den größeren Weg  $a/(1 - \gamma)$  zurücklegen können. Folglich sind in den Gl. (11) und (12) die oberen Integrationsgrenzen  $a$  durch  $a/(1 - \gamma)$  zu ersetzen. Dann erhält man für den lichtelektrischen Strom im Fall einer Lichtsonde

$$I_m = \frac{e}{t} \int_0^{\frac{a}{(1-\gamma)}} n_y \frac{dy}{l} \quad (13)^*$$

und daraus mit Gl. (6) statt Gl. (11)

$$I_m = \frac{\eta N e}{t} B \left[ 1 - e^{-\frac{a}{lB(1-\gamma)}} \right] \quad (14)$$

und für den voll belichteten Kristall statt Gl. (12)

$$I_m = \frac{\eta N e}{t} B \left[ 1 - B(1 - \gamma) \left( 1 - e^{-\frac{1}{B(1-\gamma)}} \right) \right]. \quad (15)$$

(Hier:  $N$  = Zahl der im ganzen Kristall absorbierten Lichtquanten.)

### § 7. Deutung der Gleichungen

In den Endformeln (12) und (15) befand sich eine eckige Klammer. Der vor ihr stehende Faktor ergibt mit Gl. (10) umgeformt

$$\frac{\eta N e}{t} B = \frac{\eta N e v \mathfrak{E} \tau}{t l}. \quad (16)$$

<sup>7)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, I. c.

<sup>8)</sup> Diese Gleichung gilt auch für die beiden Grenzfälle  $\gamma = 0$  (reiner Ionenleiter) und  $\gamma = 1$  (reiner Elektronenleiter). Man erhält im ersten Fall die Gl. (8) und im zweiten Fall

$$I_m = \frac{e}{t} \int_0^{\infty} n_y \cdot \frac{dy}{l}. \quad (13a)$$

Darin ist

$$\frac{\eta N \tau}{t} = N_v F l$$

die Gesamtzahl der Elektronen, die im Kristallvolumen  $F l$  infolge der Belichtung wanderfähig geworden sind und im Mittel bei einer Lebensdauer  $\tau$  eine Konzentration  $N_v$  besitzen. Somit wird

$$\frac{\eta N e}{t} B = N_v e v F \mathfrak{E} = z_{\text{hell}}^e F \mathfrak{E}. \quad (17)$$

( $F$  = Querschnitt des Kristalls,  $\mathfrak{E}$  = elektr. Feldstärke.)

Ohne dem Inhalt der eckigen Klammern haben also unsere Gl. (12) und (15) die gleiche Gestalt, nämlich

$$I_m = z_{\text{hell}}^e F \mathfrak{E} [\dots]. \quad (18)$$

Sie sind nichts anderes als das Ohmsche Gesetz, angewandt auf eine vom Licht zusätzlich geschaffene elektronische Leitfähigkeit  $z_{\text{hell}}^e$ . Der Inhalt der eckigen Klammer bestimmt, wie weit ein ersatzloses Ausscheiden von Elektronen den lichtelektrischen Strom kleiner macht als denjenigen, der nach dem Ohmschen Gesetz bei rein elektronischer Dunkelleitfähigkeit auftreten würde. Es scheint uns nützlich, die Dinge auch einmal mit dieser Blickrichtung zu betrachten. Zu diesem Zweck wird in Abb. 4 der Zusammenhang des lichtelektrischen Stromes mit der Spannung  $U$  graphisch dargestellt.

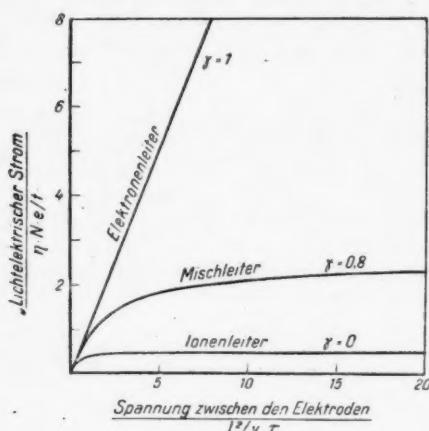


Abb. 4. Strom-Spannungsabhängigkeit lichtelektrischer Ströme bei verschiedener Beschaffenheit des Dunkelstromes

Die Gerade entspricht der Gl. (17). Sie gilt also bis zu beliebigen Spannungen, falls der Dunkelstrom nur aus Elektronen besteht, also  $\gamma = 1$  ist. Ist hingegen  $\gamma = 0$ , besteht der Dunkelstrom nur aus Ionen, so weicht die Kurve des lichtelektrischen Stromes schon früh von der Geraden des Ohmschen Gesetzes ab, um einen Sättigungswert zuzustreben.

Ist endlich, wie oben in Abb. 3,  $\gamma = 0.8$ , werden also 80% des Dunkelstromes von Elektronen erzeugt, so bleibt die Kurve des lichtelektrischen Stromes erst später merklich hinter der Geraden des Ohmschen Gesetzes zurück, erreicht aber auch jetzt noch einen Sättigungswert. Für die gesättigten lichtelektrischen Ströme folgt aus Gl. (15), z. B. mit einer Reihenentwicklung bis zum zweiten Glied,

$$I_m = \frac{1}{2(1-\gamma)} \frac{\eta N e}{t}.$$

Diese Beziehung gibt uns die Möglichkeit, die Quantenausbeute experimentell zu bestimmen, besonders sicher für  $\gamma = 0$ , d. h. bei rein elektrolytischem Dunkelstrom<sup>9)</sup>. Im Grenzfall  $\gamma = 1$ , d. h. bei rein elektronischer Dunkelleitung, fehlt diese Möglichkeit.

<sup>9)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr., Math.-physik. Kl., Neue Folge 1, 209, Abb. 3 (1935).

### § 8. Ein Modell

In § 4 sind wir von dem Sättigungswert ausgegangen, den man für einen primären lichtelektrischen Strom bei rein elektrolytischer Dunkelleitung erzielen kann. Wir haben an Hand der Abb. 3 gezeigt, wie ein Elektronenanteil im Dunkelstrom eine Verstärkung des Sättigungsstromes verursacht.

In § 7 hingegen sind wir davon ausgegangen, daß der lichtelektrische Strom bei rein elektronischer Dunkelleitung dauernd proportional der Spannung ansteigt, also dem Ohmschen Gesetz folgt. Anschließend haben wir ausgeführt, wie ein Ionenanteil im Dunkelstrom den Ersatz abwandernder Elektronen behindert und dadurch bei wachsender Spannung den lichtelektrischen Strom auf einen Höchst- oder Sättigungswert begrenzt. Diese zweite Betrachtungsweise wollen wir jetzt noch an einem vereinfachten Modell beschreiben.

Wir denken uns in Abb. 5 zunächst in einem elektronischen Leiter, z. B. Eisen, einen schmalen, dem Bereich einer „Lichtsonde“ entsprechenden Streifen durch ein besser leitendes Metall  $M$ , z. B. Kalium, ersetzt. Der dadurch bedingte Stromzuwachs  $I_m$  liefert eine beliebig große, proportional der Beobachtungszeit  $t_1$  ansteigende Elektrizitätsmenge  $Q_1 = I_m t_1$ . Dabei bleibt die Lage des Kaliumstreifens ungeändert.

Als dann denken wir uns in Abb. 5 den Kaliumstreifen in einen elektrolytischen Leiter eingeschaltet, z. B. in KCl. Diesmal wandert der Kaliumstreifen beim Fließen des Stromes langsam nach rechts zur Anode: Links wird er ständig durch ankommende  $\text{Cl}^-$ -Ionen in KCl umgewandelt und dadurch abgebaut; rechts werden ständig  $\text{K}^+$ -Ionen entladen und dadurch neues Kalium angebaut. Bei dieser Wanderung erreicht der leitende Streifen in der Zeit  $t_2$  die Anode<sup>10)</sup>, und diese Zeit  $t_2$  ist dem Abstande  $a$  zwischen Streifen und Anode proportional (Gl. 1). Folglich ist die gesamte Elektrizitätsmenge, die durch die Einschaltung des Kaliumstreifens erzielt werden kann, auf den Wert  $Q_2 = I_m t_2$  begrenzt.

Schließlich sei der Kaliumstreifen in Abb. 5 in einen Leiter eingebaut, dessen Dunkelstrom gemeinsam von Elektronen und Ionen erzeugt wird, z. B. in KCl mit einem stöchiometrischen Überschuß von Kalium. Das Verhältnis  $\kappa^e/\kappa^i$  sei = 4. Dann wandert der Kaliumstreifen zwar auch zur Anode, aber langsamer. Er braucht bei gleichem Strom wie bei der elektrolytischen Dunkelleitung die fünf-fache Zeit, weil nur der Ionenanteil des Dunkelstromes, also  $1/5$  des ganzen, links für den Abbau, rechts für den Aufbau verfügbar ist. So wird die ganze Elektrizitätsmenge  $Q_3$ , die durch die Einschaltung des Kaliumstreifens zusätzlich erzielt werden kann, die fünffache derer, die ohne Elektronen im Dunkelstrom erzielt werden kann. Wir beobachten  $Q_3 = 5 Q_2$ : Die Elektronen im Dunkelstrom haben den „Sättigungswert“ der Elektrizitätsmenge um dem Faktor  $\kappa^e/(\kappa^e + \kappa^i) = 5$  „verstärkt“.

In dem hier skizzierten Modell ist die zusätzliche Leitfähigkeit, mit der der Kaliumstreifen den Leiter links und rechts übertrifft, zeitlich konstant. Im Bereich einer „Lichtsonde“ hingegen hat die zusätzliche, vom Licht verursachte Leitfähigkeit nur eine begrenzte Lebensdauer  $\tau$ . Infolgedessen kann man mit

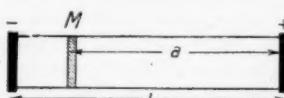


Abb. 5. Modellversuch  
zur lichtelektrischen Leitung

<sup>10)</sup> Das an der Anode ankommende Kalium wird irgendwie beseitigt, z. B. durch Auflösen in einer aus Hg bestehenden Anode.

Ionen im Dunkelstrom nur dann den Höchst- oder Sättigungswert der gemessenen Elektrizitätsmenge  $Q = I_m t$  erzielen, wenn man durch hinreichend hohe Spannungen die Beobachtungszeit  $t$  klein gegenüber der mittleren Lebensdauer  $\tau$  macht. Oder anders gesagt: Sättigungsströme  $I_M$  sind nur zu bekommen, wenn die wanderfähigen Elektronen die Anode innerhalb einer Zeit  $t$  erreichen, die klein ist gegenüber ihrer Lebensdauer  $\tau$ .

Beispiel: Man nehme in Abb. 5 einen KBr-Kristall mit einem Zusatz von KH. Im Bereich der Lichtsonde wird durch eine photochemische Reaktion statt eines massiven Kaliumstreifens eine violette „Farbzentren“-Wolke von atomar verteiltem Kalium gebildet. Diese wandert in bekannter Weise zur Anode<sup>11)</sup>. Bei kleinen Feldstärken ist die thermische Rückbildung  $K + H = KH$  leicht am Verblauen des verfärbten Kristallstückes zu erkennen.

### Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt den Einfluß der Dunkelleitung auf die Verstärkung und Sättigung lichtelektrischer Ströme in Kristallen. Zu diesem Zwecke werden die photochemischen Reaktionen und Gegenreaktionen, die den Bestand wanderfähiger Elektronen bestimmen, diskutiert. Außerdem bringt die Arbeit eine vereinfachte Ableitung für die bekannte Abhängigkeit der lichtelektrischen Ströme von der Spannung und sucht den Sinn der Gleichungen durch ein Modell zu veranschaulichen.

<sup>11)</sup> Ostap Stasiw, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. Nr. 26, 261 (1932); R. W. Pohl, Naturwiss. 20, 932 (1932). Diese Wanderung neutraler K-Atomē im elektrischen Felde ist an eine kristalline Umgebung gebunden; sie verschwindet in der Schmelze (E. Mollwo, Gött. Nachr., Math.-physik. Kl., Neue Folge 1, 203, § 3 (1935) u. Jahrg. 1943, S. 89, Fig. 4b). Daher ist neben anderen schon bekannten Beschreibungen dieser Wanderung („passive Elektronenleitung“) für manche Zwecke auch die folgende ganz primitive möglich und ausreichend: Von den Ionen eines Gitters können nur die wenigen einen Schritt vorrücken, die gerade neben einer Gitterlücke sitzen; und zwar muß sich diese Lücke für ein positives Ion zwischen diesem und der Kathode befinden. Ist diese Lücke im Teilgitter der positiven Ionen bereit durch ein neutrales K-Atom („Farbzentrums“) besetzt, so wird dies wie ein beliebiger neutraler Fremdkörper in Richtung auf die Anode zu hinausgedrängt, um den nunmehr als Lücke freiwerdenden Platz des vorrückenden Kations einzunehmen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, November 1946.

(Bei der Redaktion eingegangen am 28. 12. 1946.)

## Theorie des elektrischen Funkens

Von W. Weizel, Bonn und R. Rompe, Berlin

(Mit 6 Abbildungen)

Geheimrat Eduard Grüneisen zum 70. Geburtstag gewidmet

### Inhaltsübersicht

In einem Funken lassen sich nacheinander vier Stadien unterscheiden:

1. Der Zündvorgang, der einem Funkenkanal mit mäßig ionisiertem Plasma erzeugt, aber noch wenig Energie umsetzt;
2. Die Erhitzung des Funkenplasmas durch eine aperiodische Entladung, die den Kondensator nur teilweise entlädt;
3. Eine gedämpfte Schwingung, welche praktisch den Rest der Kondensator-energie in das Plasma überführt;
4. Das Nachleuchten des Funkens, welches die Energie ausstrahlt, nachdem der elektrische Vorgang im wesentlichen beendet ist.

In allen vier Stadien wird der Zustand des Funkens durch die Elektronentemperatur beherrscht, welche die kinetische Energie der Elektronen, die Ionisation und Anregung bestimmt. Leitfähigkeit, innere Energie und Ausstrahlung sind Funktionen der Elektronentemperatur. Der zeitliche Ablauf der elektrischen Entladung wird durch eine Zeitkonstante  $\Theta$  beherrscht, welche mit dem Gasdruck und der Funkenlänge wächst und um so kleiner ist, je größer die Ladespannung des Kondensators ist.  $\Theta$  bestimmt die Steilheit des Spannungszusammenbruches und die Dämpfung der Schwingung. Bei spontan zündenden Funken liefern kurze Funkenstrecken bei hohem Druck kleine Zeitkonstanten und damit schnellen Ablauf des Funkens. Das Maximum der Lichtausstrahlung kann unter Umständen erst nach Beendigung des elektrischen Vorgangs eintreten.

Wir verwenden folgende Bezeichnungen:  $n$ ,  $n_a$ ,  $n_0$  Dichte der Ladungsträger, der angeregten Atome und Neutralteilchen,  $q_a$ ,  $q_i$  Anregungs- und Ionisierungsquerschnitt,  $m$  Elektronenmasse,  $M$  Atommasse,  $A\tau$  Einstellgeschwindigkeiten der verschiedenen Gleichgewichte,  $l$  Elektrodenabstand,  $C$  Kapazität des Kondensators,  $R$  und  $L$  Ohmscher Widerstand und Selbstinduktion der Zuleitung,  $I$  Stromstärke,  $U$  Spannung am Kondensator,  $u$  Dichte der inneren Energie,  $F$  elektrisches Leitvermögen,  $s$  Ausstrahlung des Funkenkanals pro Längeneinheit,  $V_a$ ,  $V_i$  Ionisierungs- und Anregungsspannung,  $p$  Druck,  $\Theta$  Zeitkonstante.

Ein Funken ist eine bogenartige Entladung, die aber nur während sehr kurzer Zeit besteht. Er ist gewissermaßen das Anfangsstadium eines Bogens. Ein typischer Funke entsteht, wenn ein Kondensator über eine Gasstrecke entladen wird.

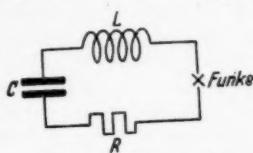


Abb. 1. Schema des Funkenstromkreises

Die idealisierte Anordnung besteht aus der eigentlichen Funkenstrecke mit dem Elektrodenabstand  $l$ , dem Kondensator mit der Kapazität  $C$  und den Zuleitungen vom Kondensator zur Funkenstrecke mit dem Ohmschen Widerstand  $R$  und der Selbstinduktion  $L$ . Das Schaltschema zeigt die Abb. 1.

Wir wollen den zeitlichen Ablauf der Funkenentladung analysieren und die elektrischen, thermischen und optischen Vorgänge abschätzen oder berechnen, die bei ihr eine Rolle spielen. Die Analyse ergibt, daß sich vier Stadien des Funkens unterscheiden lassen, welche durch ganz bestimmte Vorgänge gekennzeichnet sind. Im ersten Zeitabschnitt findet die Zündung der Entladung statt. An sie schließt ein Zeitabschnitt an, in welchem sich das Funkenplasma aufbaut, d. h. der Entladungskanal auf hohe Temperatur kommt. Bei großer Kapazität und beträchtlichem Ohmschen oder induktivem Widerstand der Zuleitungen zur Funkenstrecke folgt dann ein drittes Stadium, in welchem sich der Kondensator entlädt und der Funkenkanal verbreitert. Je geringer der Widerstand der Zuleitungen ist, desto mehr schrumpft dieses Stadium zusammen, d. h. der Kondensator entlädt sich schon beim Aufbau des Funkenplasmas. Schließlich baut sich das Funkenplasma nach Beendigung des elektrischen Vorgangs wieder ab, indem sich der Funkenkanal ausdehnt und seine Energie ausstrahlt. Wir werden diesen Vorgang als Nachleuchten bezeichnen.

### 1. Die Stabilität des thermischen Gleichgewichts im Endladungsplasma

Der große Vorteil, den die Einführung einer Temperatur in die Beschreibung des Lichtbogenplasmas bringt, veranlaßt uns zu der Frage, wie lange es dauert, bis eine Störung des Gleichgewichts im Plasma abgeklungen ist, d. h. wie stabil das Gleichgewicht im Plasma ist. Diese Frage ist schwierig zu beantworten und man ist ihr deshalb häufig aus dem Wege gegangen. Wir wollen versuchen, sie hier ausführlich zu diskutieren, weil sie für die Funken von großer Bedeutung ist. Wir gehen davon aus, daß irgendeine Störung, z. B. ein Spannungsstoß ein bestehendes Lichtbogenplasma aus dem Gleichgewicht gebracht hat. Unmittelbar nach dem Stoß haben die Elektronen wegen der plötzlichen Beschleunigung keine Maxwell-Verteilung mehr, die Besetzung der höheren Atomterme ist ebenso wie die Trägerkonzentration gestiegen, weil wegen der höheren Elektronengeschwindigkeit mehr Anregungen und Ionisierungen stattfinden. Als bald setzt aber eine Ausgleichserscheinung ein, die das Plasma wieder in den normalen Zustand zurückbringt. Um sie zu verstehen, müssen wir auf die Elementarvorgänge zurückgreifen.

Zunächst betrachten wir die Gesamtheit der Elektronen für sich. Eine Störung der Maxwell-Verteilung gleicht sich aus, wenn die Elektronen die Relaxationsstrecke  $s_e$  durchlaufen haben. Sie brauchen dazu eine Zeit

$$\Delta\tau = \frac{s_e}{v}, \quad (1)$$

wenn  $v$  die Elektronengeschwindigkeit ist. Unter den Bedingungen, die im Lichtbogenplasma herrschen, ist  $s_e \sim 10^{-5}$  cm,  $v \sim 10^8$  cm/sec.<sup>1)</sup> Eine Störung der Maxwell-Verteilung der Elektronen gleicht sich im Plasma bereits nach etwa  $10^{-13}$  sec aus. Bei allen elektrischen Störungen, die man überhaupt herstellen kann, wird also das Elektronensemble sein Gleichgewicht beibehalten und wir dürfen den Elektronen immer Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung und eine Tempe-

<sup>1)</sup> Vgl. R. Rompe u. M. Steenbeck, Erg. d. exakt. Naturwiss. Bd. XVIII, 1939.

natur zuschreiben. (Dies gilt mit der einzigen Beschränkung, daß die Elektronen nicht zu schnell sind, d. h. daß die Störung ihnen nur einen Energiezuwachs  $\Delta\varepsilon$  verleiht, der klein gegen die mittlere Elektronenergie  $\varepsilon$  ist.)

Jetzt fragen wir nach der Einstellzeit von Ionisation und Anregung. Für die Änderung der Trägerdichte gilt

$$\frac{dn}{dt} = n(z_1 - z_3), \quad (2)$$

$z_1$  gibt die Zahl der ionisierenden Zusammenstöße eines Elektrons an und  $z_3$  die Zahl der Stöße, die zu einer Rekombination führen.  $z_1$  ist das Produkt von Elektronengeschwindigkeit  $v$ , der Zahl der Neutralteilchen  $n_0$  und des Ionisierungsquerschnittes  $q_i$  des einzelnen Teilchens.  $z_3$  ist das Produkt von  $v$ , der Ionendichte  $\rho$  und dem Rekombinationsquerschnitt, der selbst noch der Elektronendichte proportional ist, weil die Rekombination im Dreierstoß erfolgt. Die „spontane“ Rekombination eines Ions und Elektrons kann vernachlässigt werden, da wir von einem Zustand im thermischen Gleichgewicht ausgehen. Wir schreiben also

$$z_1 = n_0 v q_i; \quad z_3 = n^2 v \rho \quad (3)$$

und erhalten die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = v n n_0 q_i - v n^2 \rho.$$

Nach der Substitution  $n = u^{-1/2}$  kann man die Gleichung integrieren und erhält

$$u - u_\infty = (u_0 - u_\infty) e^{-2vn_0q_it}, \quad (2a)$$

$u_0$  ist der Wert von  $u$ , der unmittelbar nach der Störung zur Zeit  $t = 0$  vorliegt,  $u_\infty$  der Gleichgewichtswert von  $u$ , der sich nach längerer Zeit wieder einstellt. Die Relaxationszeit

$$\Delta\tau_i = \frac{1}{2 v n_0 q_i} = \frac{1}{2 z_1} = \frac{\tau_i}{2}, \quad (4)$$

nach welcher die Störung auf  $1/e$  abgesunken ist, ist die Hälfte der Zeit  $\tau_i$  zwischen zwei ionisierenden Stößen eines Elektrons und beträgt bei den Bedingungen, welche im Lichtbogenplasma herrschen, etwa  $10^{-12}$  sec. Die Ionisation stellt sich also beinahe so schnell ins Gleichgewicht ein, wie die Translation der Elektronen und wir können immer annehmen, daß sie einer Störung praktisch trägeheitslos folgt.

Für die Änderung der Zahl der angeregten Atome erhalten wir ähnlich

$$\frac{dn_a}{dt} = n z_1 - n_a z_2, \quad (5)$$

wobei jetzt  $z_1$  die sekundliche Zahl der Anregungen durch ein Elektron,  $z_2$  die sekundliche Zahl der Stöße 2. Art ist wiederum unter Vernachlässigung der spontanen Prozesse. Dann ist

$$z_1 = n_0 v q_a; \quad z_2 = n_a n v q'_a.$$

$q_a$  bedeutet den Anregungsquerschnitt,  $n_a$  die Zahl der angeregten Atome in der Volumeneinheit,  $n$  und  $v$  die Dichte und Geschwindigkeit der Elektronen,  $q'_a$  der Querschnitt für Stöße 2. Art. Durch Integrieren erhalten wir die Relaxationszeit  $\Delta\tau_a = \frac{1}{z_2}$  und da im Gleichgewicht  $z_2 = n z_1 / n_a$  ist,

$$\Delta\tau_a = \frac{n_a}{n z_1}.$$

Man findet daraus

$$\frac{\Delta\tau_a}{\Delta\tau_i} = \frac{2 n_a q_i}{n q_a}.$$

Der Ionisierungsquerschnitt ist etwa eine Größenordnung kleiner als der Anregungsquerschnitt, dafür liegt aber auch das Verhältnis  $n_a/n$  ungefähr bei 10. Im allgemeinen dürfte also  $\Delta\tau_a \sim \Delta\tau_i$  sein und auch die Anregung stellt sich praktisch momentan auf eine Störung ein. Wir können also annehmen, daß die Translation der Elektronengesamtheit, die Ionisation und die Anregung immer miteinander im Gleichgewicht bleiben und den Änderungen des elektrischen Zustands praktisch trägeheitslos folgen.

Wir haben, wie bereits erwähnt, bisher weder die Rekombination noch die Rückkehr angeregter Atome in den Grundzustand unter Ausstrahlung berücksichtigt. Da diese Prozesse aber verhältnismäßig selten sind, fallen sie kaum gegen die Rekombination im Dreierstoß und die Stöße 2. Art ins Gewicht und haben daher keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Die ausgestrahlte Leistung ist eben nur ein winziger Bruchteil der Energien, die in der Sekunde zwischen Elektronen, Ionen und angeregten Atomen umgesetzt werden.

Jetzt studieren wir die elastischen Zusammenstöße der Atome untereinander. Hat ein Atom eine kinetische Energie, welche den Mittelwert  $\varepsilon$  um den Betrag  $\Delta\varepsilon$  übersteigt, so gibt es im Mittel die Hälfte des Überschusses bei einem Stoß mit einem gleich schweren Atom ab. Einige wenige Stöße werden also genügen, um das Gleichgewicht herzustellen. Die Einstellzeit, die für den Austausch der kinetischen Energie der Atome untereinander maßgebend ist, kann man also ohne großen Fehler gleich der freien Flugdauer setzen, welche je nach dem Gasdruck  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$  sec beträgt. Das thermische Gleichgewicht zwischen den Atomen stellt sich in so kurzer Zeit ein.

Bei den elastischen Stößen der Elektronen auf die Atome ist zu berücksichtigen, daß ein Elektron bei einem Zusammenstoß nur den Bruchteil  $\sqrt{\frac{m}{M}}$  seines Impulses und den Bruchteil  $m/M$  seines Energieüberschusses auf das Atom überträgt. Zur Herstellung des Gleichgewichts sind also entsprechend mehr Stöße erforderlich. Wir erhalten deswegen die Einstellzeit

$$\Delta\tau_0 = \frac{M}{n_0 v q m}$$

für das Gleichgewicht zwischen der Translation der Elektronen und der Atome wenn  $v$  die Elektronengeschwindigkeit und  $q$  den Ramsauerquerschnitt bedeutet. Nun ist  $v \sim 10^8$  cm/sec,  $n_0 q \sim 10^{+2}$ ,  $M/m$  bei schweren Gasen wie Hg oder Xe fast  $10^6$ , so daß  $\Delta\tau_0 \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  sec resultiert. Der Ausgleich zwischen der Elektronenergie und der kinetischen Energie der Atome ist der langsamste Vorgang, der im Lichtbogenplasma eine Rolle spielt.

In der Tabelle 1 sind noch einmal die Einstellzeiten für das Gleichgewicht der verschiedenen Wechselwirkungen zusammengestellt, bezogen auf einen Druck von etwa 1 Atm.

Tabelle 1

Vorgang	Einstellzeit
Maxwellverteilung der Elektronen . . . . .	$\Delta\tau \sim 10^{-13}$ sec
Ionisation . . . . .	$\Delta\tau_i \sim 10^{-12}$ sec
Anregung . . . . .	$\Delta\tau_a \sim 10^{-12}$ sec
Energieübertragung von Elektronen auf Atome . . . . .	$\Delta\tau_0 \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ sec
Maxwellverteilung der Atome . . . . .	$10^{-8} - 10^{-10}$ sec

Unsere Überlegungen erlauben uns, die nichtstationären Bogenentladungen in zwei Gruppen einzuteilen. Alle Entladungen, bei denen auch die Translation der Atome noch ins Gleichgewicht mit den Elektronen kommt, nennen wir quasistationär. Zu ihnen gehören z. B. alle Bögen, die mit Wechselstrom betrieben oder moduliert werden, solange sich die Frequenz unter  $10^5$  Hz hält.

Schneller ablaufende Vorgänge führen dazu, daß die kinetische Energie der Atome aus dem Gleichgewicht mit der Elektronenenergie fällt. Die Temperatur muß dann in eine Elektronentemperatur und eine Gasttemperatur aufgespalten werden. Die Elektronentemperatur bleibt maßgebend für die Translation der Elektronen, die Ionisation und die Anregung, während die Gasttemperatur die mittlere Energie der Atome und die klassische Wärmeleitung beherrscht. Entladungen dieses Typs wollen wir Funken nennen. Sie gehören zu den echten nichtstationären Vorgängen. Von einer Temperatur der Elektronen kann man bei ihnen immer noch sprechen, solange sich das Plasma in  $10^{-12}$  sec nicht wesentlich verändert. Dies trifft für alle bisher bekannten Funken zu.

## 2. Die Zündung

Die ursprüngliche Zündung des Funkens besteht darin, daß ein Entladungskanal gebildet und soweit ionisiert wird, daß er ein thermisches Plasma enthält. Hierbei mögen sich Elektronenlawinen bilden und der Mechanismus der Ionisierungsspiele abwickeln, wie es Rogowski auseinander gesetzt hat, oder es mag eine kurzwellige Strahlung die Ionisation bewerkstelligen, wie es Raether aus Wilsonkammeraufnahmen entnimmt. Das Ergebnis der Zündung ist jedenfalls ein thermisches Plasma von mäßiger Dichte und einer Temperatur, die man — bei einem Gasdruck von etwa 1 Atm — vielleicht bei  $3000^\circ$  zu suchen hat. In diesem Vorstadium der Entladung fließt noch wenig Strom, gemessen an den Stromstärken, die sich erst später ausbilden, und es wird auch noch verhältnismäßig wenig Energie umgesetzt. Bei der Zündung entlädt sich der Kondensator noch nicht, sondern die eigentliche Entladung wird erst vorbereitet. Die Kondensatorspannung nimmt noch kaum ab. Tragen wir Strom und Spannung schematisch in den Kurven der Abb. 2 gegen die Zeit auf, so umfaßt die Zündung den Zeitbereich zwischen 0 und A.

Das Studium der Zündung, obwohl besonders wichtig für die Frage, wann der Funke einsetzt und ob es überhaupt zu einem Durchschlag kommt oder nicht, ist für den zeitlichen Ablauf, vor allem für die Zeitspanne des Stromdurchgangs und für die Plötzlichkeit des Spannungszusammenbruchs nur von untergeordneter Bedeutung. Da das Vorstadium sich außerdem noch nicht durchrechnen läßt, befassen wir uns nicht weiter mit ihm.

## 3. Der Aufbau des Funkenplasmas

Nachdem sich ein Funkenkanal gebildet hat, der mit einem thermischen Plasma niedriger Temperatur und geringer Trägerdichte erfüllt ist, steigen Temperatur und Trägerdichte schnell weiter an. In einer Zeit, die etwa  $10^{-7} - 10^{-8}$  sec be-

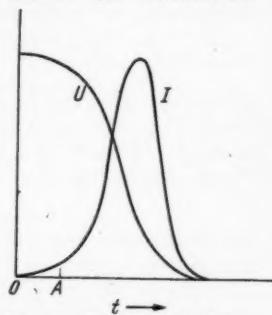


Abb. 2. Schematische Darstellung der Spannung  $GRU$  und des Stromes  $GR$ I eines Funken in Abhängigkeit von der Zeit  $KLT$

trägt, entsteht das eigentliche Funkenplasma, in welchem Temperaturen von  $50000^\circ$  und mehr vorkommen können.

Nach der Zündungwickelt sich die Entladung zunächst im schon vorgebildeten Funkenkanal ab. Der Kanalradius kann in diesem Funkenstadium als konstant angesehen werden. Die radiale Strahlungsdiffusion und die ambipolare Trägerdiffusion, die den Funkenkanal verbreitern, sind verhältnismäßig langsame Prozesse. Die Ladungsträger, vornehmlich die Elektronen, kommen dagegen längs des Kanals unter dem Einfluß des Feldes verhältnismäßig rasch vorwärts. Die elektrische Entladung geht also im wesentlichen vor sich, bevor die geometrische Form des Funkenkanals sich wesentlich verändert.

Wie wir im ersten Abschnitt auseinander gesetzt haben, kann man dem Funkenplasma eine Temperatur zuschreiben, die allerdings eine Elektronentemperatur ist. Sie bestimmt die elektrische Leitfähigkeit  $F(T)$ , die Ausstrahlung  $s(T)$  und die innere Energie  $u(T)$ . Hat der Kanal die Länge  $l$  und den Radius  $\varrho$ , so besitzt er den Widerstand  $l/\pi \varrho^2 F$  und bei einem Strom  $I$  liegt an ihm die Spannung  $lI/\pi \varrho^2 F$ . Ist  $U$  die Momentanspannung am Kondensator, so gilt demgemäß die Gleichung

$$\frac{lI}{\pi \varrho^2 F} + RI + L \frac{dI}{dt} = U. \quad (6)$$

Andererseits haben wir auch noch die Beziehung

$$I = -C \frac{dU}{dt}, \quad (7)$$

welche die Abnahme der Kondensatorspannung durch den Entladungsstrom beschreibt. Nun fehlt uns noch ein Zusammenhang, welcher die Temperatur bestimmt. Dieser bietet sich in der Energiebilanz dar. Der Strom führt dem Plasma die Energie

$$\frac{I^2}{\pi \varrho^2 F}$$

zu, welche zum Teil seinen Energieinhalt durch Bildung und Beschleunigung von Trägern erhöht, zum Teil abgestrahlt wird. Bedeutet  $u$  den Energieinhalt pro Volumeneinheit und  $s$  die Ausstrahlung pro Längeneinheit, so lautet die Energiebilanz

$$\frac{I^2}{\pi \varrho^2 F} = s + \pi \varrho^2 \frac{du}{dt}. \quad (8)$$

Die 3 Gleichungen (6, 7, 8) beschreiben den Aufbau des Funkenplasmas und, wenn wir die Ausstrahlung  $s$ , die Leitfähigkeit  $F$  und die Energiedichte  $u$  in Abhängigkeit von der Temperatur kennen, können wir wenigstens grundsätzlich den zeitlichen Verlauf von Temperatur, Strom und Kondensatorspannung berechnen.

Wir behaupten nun, daß während des Aufbaustadiums der Ohmsche Widerstand  $R$  in der Gl. (6) und die Ausstrahlung  $s$  in der Gl. (8) keine Rolle spielen. Wenn man einen Funken betreiben will, legt man in die Zuleitungen keinen Widerstand und  $R$  ist nur der Widerstand der Zuleitungsdrähte selbst, den man vielleicht mit  $0,01 \Omega$  veranschlagen kann. Ein Bogenkanal von 1 mm Radius und 1 cm Länge hat bei  $8000^\circ$  und einem Druck von 35 Atm einen Widerstand von etwa  $30 \Omega$ , bei  $13000^\circ$  einen solchen von  $2 \Omega$ , wie man von Quecksilberhochdrucklampen weiß. Da bei der letzteren Temperatur schon ein Ionisierungsgrad von 25 % erreicht ist, würde der Funkenwiderstand bei weiterer Erhitzung nicht mehr sehr viel sinken. Nun ist der Radius des Funkenkanals sicher kleiner als 1 mm, so daß man bei 35 Atm vielleicht mit Widerständen von 20 bis  $200 \Omega$  pro

em und bei einer Atm mit 3 bis  $30\Omega$  rechnen kann. Den Zuleitungswiderstand  $R$  kann man also gegen den Funkenwiderstand vernachlässigen, selbst wenn der Elektrodenabstand ziemlich klein ist.

Nach dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz strahlt jeder  $\text{cm}^2$  eines schwarzen Körpers bei  $10000^\circ$  die Leistung  $5.77 \cdot 10^4$  Watt ab. Ein Kanal von 1 cm Länge und 1 mm Radius würde also durch Strahlung  $3.63 \cdot 10^4$  Watt verlieren, wenn er schwarz ist. In einer Zeit von  $10^{-7}$  sec würden  $3.63 \cdot 10^{-3}$  Joule ausgestrahlt werden, während z. B. auf einem Kondensator von  $0.01 \mu\text{F}$  bei einer  $10000 \text{ V}$  die Energie von 0.5 Joule gespeichert ist. In Wirklichkeit ist der Radius der **Funkenkanäle** wesentlich kleiner, so daß noch weniger gestrahlt wird. Man erreicht allerdings auch weit höhere Temperaturen als  $10000^\circ$ , aber mit der Erhitzung verschiebt sich das Spektrum zu so kurzen Wellen, daß sie gar nicht mehr aus dem Kanal herauskommen, sondern im umgebenden Gasmantel sofort absorbiert werden. Bei  $50000^\circ$  strahlt der Kanal nur den langwelligen Teil des Spektrums ab, während der kurzwellige im Plasma verbleiben muß. Der wirksame Strahlungsverlust ist deshalb nicht  $5^4$  mal so groß wie bei  $10000^\circ$ , sondern nur etwa 5 mal so groß, entsprechend dem Umstand, daß die Strahlung auf dem langwelligen Ast der Planckschen Kurve nur proportional der Temperatur steigt. Wenn der Kanal nicht schwarz ist, verliert er noch weniger Energie durch Strahlung.

Bei Funken unter einigermaßen normalen Betriebsbedingungen wird man also die Ausstrahlung in der kurzen Zeit vernachlässigen können, während dessen sich das Funkenplasma entwickelt. Die Gln. (6–8) reduzieren sich auf

$$\frac{lI}{\pi q^2 F} + L \frac{dI}{dt} = U, \quad (6a)$$

$$I = -C \frac{dU}{dt}, \quad (7a)$$

$$\frac{I^2}{\pi q^2 F} = \pi q^2 \frac{du}{dt}. \quad (8a)$$

Eine allgemeine Integration ist immer noch undurchführbar. Man kann nur den Energiesatz aufstellen, nach welchem die Summe der Kondensatorenenergie  $C U^2/2$ , der magnetischen Feldenergie  $L I^2/2$  und der Plasmaenergie  $l \pi q^2 u$  konstant ist. Die Formel

$$\frac{1}{2} C U^2 + \frac{1}{2} L U I^2 + \pi q^2 l u = \text{const} \quad (9)$$

kann man auch erhalten, wenn man Gl. (6a) mit  $I$  multipliziert und die beiden anderen Gleichungen verwendet.

Wir wollen jetzt die Frage erörtern, ob man nicht auch die Selbstinduktion der Zuleitungen vernachlässigen kann. Allgemein ist dies sicher nicht zulässig. Wenn man nämlich eine Funkenstrecke in einen Schwingkreis geschaltet hat, ist die Selbstinduktion so groß, daß man den Widerstand des Funkenstroms vernachlässigen kann, wenn der Funke erst einmal gezündet ist. In dieser Anordnung wird die Entladung ganz durch die Eigenschaften des äußeren Kreises gesteuert. Wenn man andererseits eine möglichst schnelle Entladung des Kondensators beabsichtigt, wird man die Selbstinduktion klein halten, weil sie die Entladzeit verlängert. Man kann also 2 Grenzfälle herausschälen: Entweder ist der induktive Widerstand der Zuführungen klein gegen den Funkenwiderstand und man kann  $L$  vernachlässigen, oder der Funkenwiderstand ist klein gegen den indukti-

tiven Widerstand der Zuführung. Diese beiden Grenzfälle werden bei einem normalen Funken nacheinander einigermaßen verwirklicht. Zuerst hat das Funkenplasma nur eine geringe Leitfähigkeit und wenn keine besondere Selbstinduktion in den Stromkreis geschaltet ist, hat man einen Funken ohne Selbstinduktion bis das Plasma aufgebaut ist. Daran schließt sich ein Zeitabschnitt, in welchem man in erster Näherung den Funkenwiderstand auch gegen eine kleine Selbstinduktion des Kreises vernachlässigen kann.

Bei einem Funken ohne Selbstinduktion reduziert sich die Gl. (6a) auf

$$\frac{lI}{\pi \varrho^2 F} = U \quad (10)$$

und der Energiesatz nimmt die einfache Form

$$\frac{1}{2} C (U^2 - U_0^2) = \pi \varrho^2 l (u_1 - u)$$

an.  $u_1$  bedeutet die Energie, welche nach der Zündung im Kanal enthalten ist, und  $C U_0^2 / 2$  die Kondensatorenenergie in diesem Zeitpunkt. Nun ist auch  $u_1$  aus der ursprünglichen Kondensatorenenergie  $C U_0^2 / 2$  entnommen und nur ein kleiner Teil davon. Wenn also  $U_0$  die ursprüngliche Ladespannung des Kondensators bedeutet, so dürfen wir

$$\frac{1}{2} C U_0^2 = \frac{1}{2} C U_1^2 + \pi \varrho^2 l u_1$$

setzen und erhalten damit

$$l \pi \varrho^2 u = \frac{1}{2} C (U_0^2 - U^2). \quad (11)$$

Die Summe der Kondensatorenenergie und der Energie des Funkenkanals bleibt immer gleich der ursprünglichen Kondensatorenenergie.

Zwischen Leitfähigkeit  $F$  und innerer Energie besteht in guter Näherung die einfache Beziehung

$$F = \frac{a}{p} u, \quad (12)$$

wobei  $a$  eine Konstante ist, die von Druck und Temperatur kaum abhängt. Dies lässt sich auch begründen. Die innere Energie besteht aus Ionisierungsenergie, Anregungsenergie und kinetischer Energie der Elektronen. In der kurzen Zeit, in der der Funke sich abspielt, kommt die kinetische Energie der schweren Teilchen noch nicht mit der Temperatur ins Gleichgewicht und kann vernachlässigt werden.

Wir erhalten also für  $u$  den Ausdruck

$$u = \left( \frac{3}{2} k T + e V_i \right) n + e V_a n_a,$$

während für die Leitfähigkeit

$$F = e b_e n = \frac{e \beta_e}{p} n$$

gilt.  $b_e = \frac{\beta_e}{p}$  ist die Elektronenbeweglichkeit. Daraus finden wir

$$a = \frac{e \beta_e}{\frac{3}{2} K T + e V_i + e V_a \frac{n_a}{n}},$$

was tatsächlich kaum von der Temperatur abhängt. Das Glied  $e V_a \frac{n_a}{n}$  ist nämlich nicht allzu groß und überdies hängen  $n_a$  und  $n$  ähnlich von der Temperatur ab. Nur bei niedrigen Temperaturen bleibt  $F$  hinter dem Ansatz Gl. (12) deutlich zurück. Mißt man  $p$  in Atm,  $u$  in Joule pro  $\text{cm}^3$ , so hat  $a$  ungefähr den Zahlwert 100 für Quecksilber und man darf für andere Gase Ähnliches erwarten.

Wenn man nun Gl. (12) und Gl. (11) in Gl. (10) einsetzt, gelangt man zu der Kennlinie

$$I = \frac{\pi \rho^2 a u U}{l p} = \frac{a C (U_0^2 - U^2) U}{2 l^2 p} \quad (13)$$

der Entladung, welche mit den Abkürzungen

$$x = \frac{U}{U_0}; z = \frac{2 l^2 p}{a C U_0^2} I \quad (14)$$

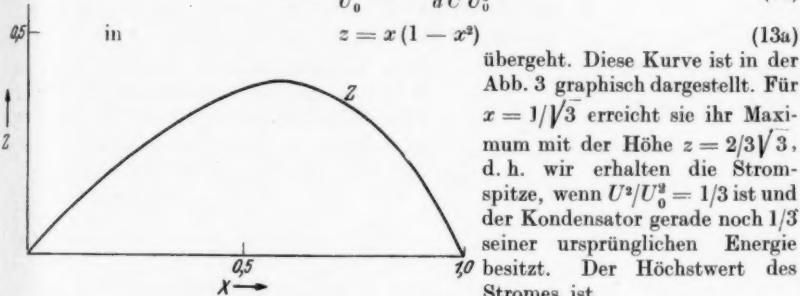


Abb. 3. Graphische Darstellung der Gleichung (13a)

$$I_{\max} = \frac{a C U_0^2}{3 \sqrt{3} p l^2}. \quad (15)$$

Gleichzeitig mit ihm erreicht man auch die größte Flankensteilheit

$$\left( \frac{dU}{dt} \right)_{\max} = - \frac{I_{\max}}{C} = - \frac{a U_0^2}{3 \sqrt{3} p l^2}, \quad (16)$$

des Spannungszusammenbruchs. Den zeitlichen Verlauf der Entladung des Kondensators können wir aus Gl. (7a) entnehmen und erhalten mit (10, 11, 12)

$$dt = - \frac{C dU}{I} = - \frac{l C dU}{\pi \rho^2 F U} = - \frac{p l C dU}{\pi \rho^2 a u U} = - \frac{2 p l^2 dU}{a U (U_0^2 - U^2)}. \quad (17)$$

Führt man mit

$$t = \Theta \tau = \frac{2 p l^2}{a U_0^2} \tau \quad (18)$$

ein Zeitmaß  $\Theta$  ein, so geht Gl. (17) in

$$d\tau = - \frac{dx}{x (1 - x^2)} \quad (19)$$

über. Die Zeitkonstante  $\Theta$  ist dem Druck und dem Quadrat der Funkenlänge direkt, dem Quadrat der ursprünglichen Kondensatorspannung indirekt proportional.

Die Kennlinie Gl. (13a) und das Zeitgesetz Gl. (19) zeigen, daß alle Funken sich ähnlich verhalten, wenn der Widerstand und die Selbstinduktion des äußeren Stromkreises vernachlässigt werden können. Man muß die Spannungen in Bruchteilen der Anfangsspannung, die Zeit und die Stromstärken in Einheiten

$$\Theta = \frac{2 p l^2}{a U_0^2} (\text{Zeit}) \text{ und } \frac{a C U_0^2}{2 p l^2} (\text{Strom}) \quad (20)$$

messen und erhält für alle Funken dieselben Gesetze Gl. (13a) und Gl. (19).

In der Abb. 4 sind  $x$  und  $z$  gegen  $\tau$  aufgetragen. Mit Gl. (14) und Gl. (18) kann man daraus den zeitlichen Abfall der Kondensatorspannung und den Stromverlauf ablesen.

Gewöhnlich ist bei einem Funken die Ladespannung des Kondensators gleich der Zündspannung der Funkenstrecke und hängt vom Druck und Elektroden-

abstand ab.  $U_0$  ist dabei allerdings nur eine Funktion vom Produkt  $d = p l$ .

Führen wir  $d$  statt  $l$  in die Zeitkonstante und die Flankensteilheit ein, so erhalten wir

$$\Theta = \frac{2 dl}{a U_0^2} = \frac{2 d^2}{a p U_0^2}, \quad (21)$$

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{\max} = \frac{a U_0^3}{3 \sqrt{3} dl} = \frac{a U_0^3 p}{3 \sqrt{3} d^2}. \quad (21a)$$

Diese Formeln enthalten folgende Aussage. Bei gegebener Kondensatorspannung, durch welche  $d$  bestimmt ist, dauert der Funken um so länger, je länger die Funkenstrecke ist, oder um so kürzer, je größer der Druck wird.

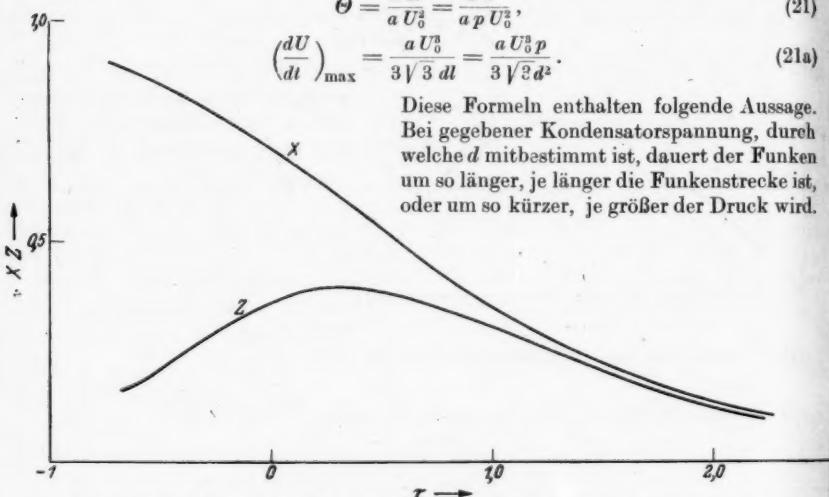


Abb. 4 Verlauf von  $K L \cdot X$  und  $K L \cdot Z$  in Abhängigkeit von  $K L \cdot V$

Die Flankensteilheit ist der Funkenlänge umgekehrt und dem Druck direkt proportional. Will man eine bestimmte Zündspannung festhalten, so ist es vorteilhaft, bei kleinem Elektrodenabstand und großem Druck bzw. großer Dichte zu arbeiten, wenn man einen schnellen Funkenablauf erzielen will.

In Luft gilt ganz roh

$$U_0 \approx d^{\frac{2}{3}},$$

und damit erhält man

$$\Theta \approx l U_0^{-\frac{2}{3}} \approx U_0^{\frac{2}{3}} p^{-1} \approx \sqrt{\frac{l}{p}}, \quad (21b)$$

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{\max} \approx U_0^{\frac{5}{3}} l^{-1} \approx U_0^{\frac{5}{3}} p \approx p^{\frac{5}{3}} l^{\frac{1}{3}}. \quad (21c)$$

In anderen Gasen werden sich wahrscheinlich ähnliche Gesetzmäßigkeiten ergeben.

Die Ladespannung des Kondensators muß aber nicht unbedingt mit der Zündspannung der Funkenstrecke zusammenfallen. Der Funke kann auch unterhalb der Zündspannung durch eine Hilfsentladung oder andere Zündhilfen in Gang gesetzt werden. Ja, man kann sogar für kurze Zeiten mehr Spannung als die Zündspannung an die Funkenstrecke bringen, wenn man sich einer Wanderwelle bedient. Es ist sehr charakteristisch, daß hoher Druck, der ja den spontanen Funken nach den Gl. (21) abkürzt, die Funkendauer nach Gl. (18) verlängert, wenn eine Kondensatorspannung gegeben ist, welche nicht gleich der Zündspannung ist.

Wir haben oben bemerkt, daß der Funkenwiderstand den induktiven Widerstand der Zuleitungen überwiegt, solange die Plasmatemperatur noch nicht sehr

ten  
(21)  
21a)  
age.  
roh  
ken  
ist,  
ird.  
pro-  
aft,  
ten,  
21b)  
21c)  
pen.  
und-  
der  
ge-  
nd-  
be-  
ken  
eine  
ist.  
der-  
ehr

hoch ist, daß sich aber dieses Verhältnis gewöhnlich umkehrt, wenn sich der Funkenkanal genügend erhitzt hat. Als Maß für die Beteiligung der Selbstinduktion am Entladevorgang kann man das Verhältnis der magnetischen Energie des Stromes zur Plasmaenergie ansehen. Man erhält dafür

$$\zeta = \frac{LI^2}{2\pi\varrho^2 lu} = \frac{La^2 C(U_0^2 - U^2) U^2}{4l^4 p^2}.$$

Führt man  $x$  und die Frequenz des Entladekreises

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

ein, so ergibt sich

$$\zeta = \frac{a^2 U_0^4 x^2 (1-x^2)}{16\pi^2 \nu^2 l^4 p^2}.$$

Man sieht, daß man einen induktionsfreien Funken am leichtesten bekommt, wenn man einen Stromkreis von sehr hoher Eigenfrequenz betreibt. Führt man, die Zeitkonstante  $\Theta$  ein, so ergibt sich

$$\zeta = \frac{x^2 (1-x^2)}{4\pi^2 \nu^2 \Theta^2}.$$

Wenn die Zeitkonstante größer ist als die Schwingungsdauer  $\frac{1}{\nu}$  des Kreises, ist der Funke praktisch induktionsfrei.

#### 4. Funken mit Selbstinduktion

Wir betrachten jetzt die Entladung eines Kondensators durch eine Funkenstrecke, bei der die Selbstinduktion der Zuführungen in erster Näherung den Strom und den Spannungsabfall bestimmt. Den Funkenwiderstand und Ohmschen Widerstand vernachlässigen wir zunächst ganz. Dann gehen aus Gl. (6 und 7) die einfachen Gleichungen

$$L \frac{dI}{dt} = U; \quad I = -C \frac{dU}{dt}$$

hervor, deren Lösungen die ungedämpften Schwingungen

$$U = U_0 \cos 2\pi\nu t; \quad I = \frac{U_0}{2\pi\nu L} \sin 2\pi\nu t; \quad 2\pi\nu = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (22)$$

sind. In zweiter Näherung müssen wir den Funkenwiderstand und die allmähliche Entstehung bzw. Aufheizung des Funkenplasmas berücksichtigen. Wenn wir wieder die Ausstrahlung  $s$  vernachlässigen, so erhalten wir mit Gl. (8) und Gl. (12)

$$\frac{du}{dt} = \frac{I^2}{\pi^2 \varrho^4 F} = \frac{I^2 p}{\pi^2 \varrho^4 a u}$$

oder

$$\frac{du^2}{dt} = \frac{2p}{\pi^2 \varrho^4 a} I^2. \quad (23)$$

Wenn wir hier  $I$  aus der ersten Näherung Gl. (22) einsetzen, so finden wir

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{2p}{\pi^2 \varrho^4 a} \int I^2 dt = \frac{p U_0^2}{2\pi^2 \varrho^4 a \nu^2 L^2} \int \sin^2 2\pi\nu t dt \\ u^2 &= \frac{p U_0^2}{4\pi^4 \varrho^4 a \nu^2 L^2} \left( t - \frac{\sin 4\pi\nu t}{4\pi\nu} \right). \end{aligned} \quad (23a)$$

Nach einer Viertelperiode ist  $t = \frac{1}{4\nu}$  und

$$u^2 = \frac{p U_0^2}{16\pi^4 \varrho^4 a \nu^3 L^2}, \quad (23b)$$

mit der Beziehung  $2\pi\nu = 1/\sqrt{LC}$  zwischen Frequenz, Selbstinduktion und Kapazität des Kreises kann man Gl. (23b) in die Form

$$u = \frac{U_0^2 C}{2} \cdot \frac{2}{\varrho^2 U_0} \sqrt{\frac{\nu p}{a}}$$

bringen. Nun ist  $U_0^2 C / 2$  die Kondensatorennergie zu Beginn der Entladung und nach einer Viertelperiode ist von ihr der Bruchteil

$$\eta = \frac{2\pi\varrho^2 l u}{U_0^2 C} = \frac{2\pi l}{U_0} \sqrt{\frac{\nu p}{a}} \quad (24)$$

in das Funkenplasma übergegangen. Führt man die Zeitkonstante  $\Theta$  ein, so wird

$$\eta = \pi \sqrt{2\nu\Theta}. \quad (24a)$$

Diese Rechnung ist natürlich nur zu gebrauchen, wenn  $\eta \ll 1$  ist. In diesem Fall entstehen schwach bis mäßig gedämpfte Schwingungen. Wenn sich dagegen  $\eta$  dem Wert 1 nähert oder gar darüber hinaus geht, so erhält man eine aperiodische Entladung, die man besser nach dem Verfahren des vorigen Abschnitts behandelt.

Wir ersetzen nun den Funkenkanal durch einen Widerstand  $R'$ , der während einer Viertelperiode konstant sein soll und ebensoviel Energie in Wärme umsetzt wie die Funkenstrecke. Dann muß

$$\pi\varrho^2 l u = R' \int I^2 dt = \frac{R' U_0^2}{32\pi^2 \nu^3 L^2}$$

sein und wir können

$$\eta = \frac{2\pi\varrho^2 l u}{U_0^2 C} = \frac{R'}{16\pi^2 \nu^3 L^2 C} = \frac{R'}{4\nu L}$$

bilden. Für die Dämpfungskonstante erhalten wir

$$\frac{R'}{2L} = 2\nu\eta = \frac{4\pi\nu l}{U_0} \sqrt{\frac{\nu p}{a}} = 2\pi\nu\sqrt{2\nu Q}$$

und damit als zweite Näherung für den Strom in der ersten Viertelperiode

$$I = \frac{U_0}{2\pi\nu L} e^{-2\eta\nu t} \sin 2\pi\nu t \sqrt{1 - \frac{\eta^2}{\nu^2}}.$$

Wir sehen daraus, daß  $\eta \leq \pi$  ein Kriterium dafür ist, ob eine schwingende oder eine aperiodische Entladung einsetzt. Wegen Gl. (24a) gibt es Schwingungen, wenn die Zeitkonstante  $\Theta$  kleiner als die halbe Schwingungsdauer des ungedämpften Kreises ist, sonst aperiodische Entladungen.

Bei mäßiger Dämpfung können wir berechnen, wie die Energie allmählich ins Plasma übergeht. Die mittlere Stromleistung an der Funkenstrecke ist

$$\frac{1}{2} \frac{I_{\max}^2 l}{\pi\varrho^2 F} = \frac{I_{\max}^2 l p}{2\pi\varrho^2 a u}.$$

Um sie nimmt die mittlere magnetische Energie  $L I_{\max}^2 / 2$  in der Sekunde ab und wir erhalten deshalb die Gleichung

$$\frac{L}{2} \frac{d}{dt} I_{\max}^2 = - \frac{I_{\max}^2 l p}{2\pi\varrho^2 a u}.$$

Führen wir das Verhältnis  $y = \frac{2l\pi\varrho^2 u}{U_0^2 C}$

$$(25)$$

der Plasmaenergie zur Gesamtenergie und die Zeitkonstante  $\Theta$  ein, so erhalten wir

$$\frac{d}{dt} I_{\max}^2 = - \frac{4\pi^2 \nu^2 \Theta I_{\max}^2}{y}. \quad (26)$$

Andererseits ist aber auch

$$\frac{L}{2} I_{\max}^2 + \pi \varrho^2 l u = \frac{C}{2} U_0^2$$

oder

$$I_{\max}^2 = \frac{U_0^2 C}{L} (1 - y) = \frac{U_0^2}{4 \pi^2 \nu^2 L^2} (1 - y). \quad (27)$$

Setzt man dies in Gl. (26) ein, so findet man für  $y$  die Gleichung

mit der Lösung

$$\frac{dy}{dt} = \frac{4 \pi^2 \nu^2 \Theta}{y} (1 - y) \quad (28)$$

$$4 \pi^2 \nu^2 \Theta t = -\ln(1 - y) - y. \quad (28a)$$

Die Energie geht also um so schneller in das Funkenplasma über, je größer Frequenz und Zeitkonstante sind, d. h. um so langsamer sich das Plasma ohne Selbstinduktion aufzubauen würde. Die Abb. 5 zeigt die zeitliche Entwicklung von  $y$ .

Für die Abnahme der Stromamplitude finden wir

$$I_{\max} = \frac{U_0}{2 \pi \nu L} \sqrt{1 - y}. \quad (29)$$

Die momentane Dämpfungskonstante hat den Wert

$$-\frac{d}{dt} \ln I_{\max} = \frac{1}{2(1-y)} \frac{dy}{dt} = \frac{2 \pi^2 \nu^2 \Theta}{y}, \quad (30)$$

und die veränderliche Frequenz ist

$$\nu \sqrt{1 - \frac{4 \pi^2 \Theta^2}{y^2}}. \quad (31)$$

Jetzt kann man den Verlauf eines Funken mit Selbstinduktion überblicken. Der Widerstand der Funkenstrecke überwiegt gleich nach der Zündung die Selbstinduktion der Zuleitungen und das Plasma beginnt sich nach dem Mechanismus aufzubauen, der im vorigen Abschnitt geschildert wurde. Der Bruchteil  $y = 1 - x^2$  der Gesamtenergie, der sich im Plasma findet, wächst zuerst nach dem Gesetz

$$t = \frac{\Theta}{2} \ln \frac{y(1-y_1)}{y_1(1-y)}, \quad (32)$$

wobei  $y_1$  den Bruchteil gleich nach der Zündung bedeutet. Je höher die Plasmatemperatur

und die Selbstinduktion setzt

steigt, desto kleiner wird der Funkenwiderstand und sich durch. Die Entladung nimmt dann den Charakter einer Schwingung an und es bilden sich die Gesetzmäßigkeiten heraus, die wir in diesem Abschnitt studiert haben. Die Frequenz steigt nach (31) bis fast auf den Wert  $\nu$ , der der ungedämpften Schwingung zukäme, wenn allmählich fast die gesamte Energie des Kondensators ins Plasma übergeht. Die Dämpfung sinkt und nähert sich schließlich dem Wert  $2 \pi^2 \nu^2 \Theta$ .

Dieser Vorgang kommt jedoch nicht völlig zu Ende, weil der Entladungsschlach auch Energie ausstrahlt. Am Anfang ist die Strahlungsleistung unbedeutend gegenüber der Verwandlung von Kondensatorenergie in Plasmaenergie. In der Energiebilanz

$$\frac{I^2}{\pi \varrho^2 F} = s + \pi \varrho^2 \frac{du}{dt} \quad (33)$$

kann man deshalb zunächst  $s$  vernachlässigen. Wenn der Kondensator aber fast entladen und der Strom wieder klein geworden ist, steigt auch  $u$  kaum noch, d. h.

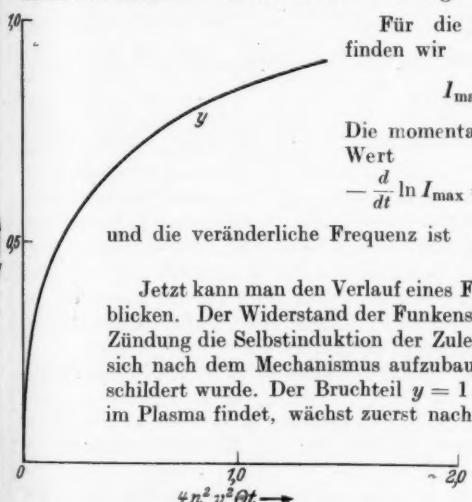


Abb. 5. Graphische Darstellung (28a)

die beiden anderen Glieder der Gl. (33) kommen in dieselbe Größenordnung wie  $s$ . Schließlich erreicht man ein Maximum von  $u$  in der Nähe des Wertes

$$u_{\max} = \frac{C U_0^2}{2 \pi \varrho^2 l} \quad (34)$$

und damit auch ein Temperaturmaximum, wenn

$$s_0 = \frac{I^2}{\pi \varrho^2 F} = \frac{I_{\max}^2 p}{2 \pi \varrho^2 u a} = \frac{I_{\max}^2 \Theta}{2 l C} \quad (35)$$

ist. Der kleine Wert der Stromamplitude im Temperaturmaximum ergibt sich aus dieser Beziehung, wenn man  $u_{\max}$  aus Gl. (34), daraus die Temperatur  $T_{\max}$  und aus ihr wieder  $s_0$  entnimmt. Nach diesem Zeitpunkt nimmt der Strom gemäß der Gl. (26) weiter ab, was wegen  $y \approx 1$  das schnelle exponentielle Abklingen

$$I_{\max} = \text{const } e^{-2\pi^2 s^2 \Theta t} \quad (36)$$

bedeutet. Nach kurzer Zeit bleibt von der Energiebilanz Gl. (33) nur noch

$$\pi \varrho^2 \frac{du}{dt} = -s \quad (37)$$

Wir kommen also zu folgendem Ergebnis für die Strahlung: Während der Entladung des Kondensators, sei es ohne wesentliche Selbstinduktion in einem aperiodischen Vorgang, sei es mit Selbstinduktion durch Schwingung, wird die Energie zuerst vom Plasma aufgenommen und nur ein sehr kleiner Teil wird ausgestrahlt, wenn der ganze Entladungsvorgang nicht länger als  $10^{-7}$  sec dauert. Das ist gewöhnlich der Fall. Das Maximum der Temperatur erreicht man erst, wenn der elektrische Vorgang schon fast ganz abgelaufen ist und dann gibt das Plasma viel langsamer die aufgespeicherte Energie als Strahlung wieder her.

Der Funken läuft also in folgenden vier Stufen ab:

1. Die Zündung, bei der sich ein Entladungskanal von mäßiger Temperatur bildet.
2. Die Erhitzung des Plasmas unter völliger oder teilweiser Entladung des Kondensators in einem aperiodischen Vorgang, bei dem die Selbstinduktion des Kreises noch wenig Rolle spielt.
3. Eine gedämpfte Schwingung, bei der die Selbstinduktion den Ohmschen Funkenwiderstand überwiegt und die den Kondensator praktisch völlig entlädt. Gegen Ende dieses Vorgangs erreicht die Plasmatemperatur ihren höchsten Wert. In die Zeitkonstante  $\Theta$ , die den Entladungsvorgang beherrscht, geht der Kanalradius nicht ein. Die Größe des Kanalquerschnittes ist also für den Ablauf des elektrischen Vorganges von untergeordneter Bedeutung.
4. Ein Stadium, in welchem die Plasmaenergie allmählich ausgestrahlt wird. Dieser Vorgang vollzieht sich wesentlich langsamer als die elektrische Entladung und soll das Nachleuchten des Funkens genannt werden.

### 5. Das Nachleuchten des Funkens

Den Abbau des Funkenplasmas nach der Gleichung

$$\pi \varrho^2 \frac{du}{dt} = -s \quad (37)$$

könnte man durchrechnen, wenn man  $s$  als eine Funktion der inneren Energie, oder  $u$  und  $s$  als Funktionen der Temperatur hätte, und wenn der Kanalquerschnitt unverändert bliebe.

Bei den hohen Temperaturen, welche im Funkenkanal herrschen, fällt nur ein kleiner Anteil der Strahlung ins sichtbare und nahe ultraviolette Spektralgebiet, der Hauptteil dagegen ins ferne Ultraviolett. Fast alle Gase absorbieren das kurzwellige Ultraviolett und deshalb gelangt nur ein kleiner Bruchteil der Strahlung durch den Gasmantel, der den Entladungskanal umgibt. Zum größten Teil wird sie sofort wieder absorbiert und dabei entstehen angeregte Atome und auch Ionen und Elektronen. Dieser Vorgang verursacht eine radiale Ausdehnung des Plasmas und wirkt genau so wie die Wärmeleitung oder die Diffusion von Ladungsträgern und angeregten Atomen. Wir bezeichnen ihn als Strahlungsdiffusion. Wenn man von dem langwirksamen Teil der Strahlung absieht, so bleibt die gesamte innere Energie des Kanals erhalten, verteilt sich aber auf einen größeren Raum, wobei die Temperatur natürlich sinkt.

Wir zerlegen nun die Strahlung in den langwirksamen Anteil  $s_1$ , welcher wirklich verloren geht, und den kurzwelligen Anteil  $s_2$ , welcher reabsorbiert wird. Dann gilt statt Gl. (37)

$$\pi \frac{d}{dt} \varrho^2 u = -s_1. \quad (37a)$$

Da  $s_1$  verhältnismäßig klein ist, ist

$$\varrho^2 u = \text{const}$$

eine erste Näherungslösung von (37a).  $s_1$  ist der Temperatur und dem Radius proportional, wenn der Kanal schwarz ist, dem Quadrat des Radius, wenn er transparent ist. Für einen schwarzen Kanal haben wir die zweite Näherung

$$s_1 \sim \varrho T \sim \frac{T}{\sqrt{u}}$$

und können

$$\frac{ds_1}{dT} \sim \frac{1}{\sqrt{u}} \left( 1 - \frac{T}{2u} \frac{du}{dT} \right)$$

bilden. Wenn

$$\frac{du}{dT} > \frac{2u}{T} \quad (38)$$

ist, nimmt die Strahlung zu, wenn die Temperatur sinkt, d. h. wenn der Kanal sich ausweitet. Wegen des Kanalwachstums tritt das Maximum der Ausstrahlung erst nach dem Maximum der Temperatur ein. Die Bedeutung der Ungleichung (38) ergibt sich am besten aus der Abb. 6, wo  $u$  und  $2u$  schematisch gegen  $T$  aufgetragen sind. Wenn die Tangente an die Kurve  $u(T)$  steiler ist als die Verbindungslinie des Anfangspunktes zur Kurve  $2u$ , so erhöht das radiale Wachstum die Ausstrahlung. Setzt man

$$u = \text{const} \cdot n = \text{const} \cdot e^{-\frac{eV_i}{2kT}},$$

so geht (38) in

$$\frac{eV_i}{4kT} > 1$$

über. Man kann daraus entnehmen, daß z. B. in Quecksilber die Strahlung durch Kanalausweitung wächst, wenn die Temperatur unter  $26000^\circ$  liegt. Wegen der mehrfachen Ionisation wird dies aber wahrscheinlich auch noch bei höherer Temperatur zutreffen. Ein transparenter Kanal kann seine Strahlung durch Ausweitung nur vergrößern, wenn auch höhere Ionisationsstufen zur inneren Energie beitragen.

Auch schon während der elektrischen Entladung setzt die Kanalausweitung ein. Sie hat aber auf den elektrischen Ablauf keinen Einfluß, weil mit dem Produkt  $\pi \rho^2 u$  auch das Produkt  $\pi \rho^2 F$  seinen Wert behält. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, daß der Kanalradius ohne Bedeutung für die Geschwindigkeit des elektrischen Vorgangs ist.

Es käme nun noch darauf an, den Ausbreitungsvorgang selbst zu studieren. Wir wollen uns aber darauf beschränken, seine Folgen qualitativ festzuhalten.

Die Temperatur sinkt und damit vergrößert sich der langwellige Anteil an der Strahlung, so daß mit der Zeit ein großer Teil der Plasmaenergie abgestrahlt wird.

Mit der Ausstrahlung konkurriert noch ein anderer Prozeß um die Plasmaenergie. Beim Aufbau des Funkens kommt die Translation der Atome nicht ins Gleichgewicht mit der Temperatur. Nach S. 288 würden dazu ungefähr  $10^{-5} - 10^{-6}$  sec erforderlich sein. Neben der Ausstrahlung findet also beim Nachleuchten auch noch eine Art innerer Abkühlung statt, die darin besteht, daß kinetische Energie der Elektronen, Anregungs- und Ionisierungsenergie in kinetische Energie der Atome umgewandelt wird. Während also die Elektronentemperatur fällt, wächst die Gastemperatur bis beide zusammenfallen.

Schließlich könnte man noch von einem 5. Stadium des Funkens spre-

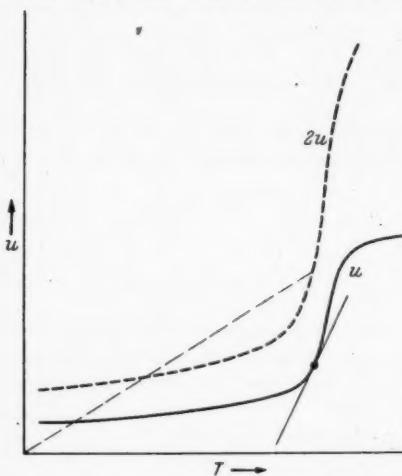
Abb. 6. Schematische Darstellung der Ab-

hängigkeit der inneren Energie  $K L \cdot U$  eines Funkens von der Temperatur

chen, das man als Gegenstück zu der Zündung ansehen müßte. Wenn die Ladungsträger selten geworden sind, gerät der Ionisierungsgrad aus dem Gleichgewicht mit der Temperatur, d. h. es bleibt eine gewisse Ionisation im Kanal bestehen, auch wenn das Gas kalt geworden ist. Eine völlige Entionisierung tritt dann ganz langsam durch Rekombination, durch Abwanderung der Ladungsträger und durch Anlagerung der Elektronen an elektronegative Gase ein. Für den einzelnen Funken sind diese Vorgänge von untergeordneter Bedeutung. Wenn man aber eine Funkenfolge erzeugen will, werden sie wichtig, weil die Zündspannung des nächsten Funkens durch die noch bestehende Ionisation erleichtert wird.

Berlin-Buch, Lindenberger Weg 76. — Bonn, Reuterstr. 44.

(Bei der Redaktion eingegangen am 6. 4. 1947.)



ang  
ro-  
rin  
keit  
en.  
en.  
ver-  
teil  
der  
gie  
ert  
die  
des  
der  
mit  
den  
er-  
in-  
och  
die  
gie  
nd  
che  
rd.  
ra-  
ur  
on  
re-  
au-  
ht  
en,  
nn  
ver  
en  
nn  
d-  
er

## Über die Kinetik des photographischen Entwicklungsprozesses unter besonderer Berücksichtigung rasch arbeitender kombinierter Fixierentwickler

Von J. M. Keller, K. Maetzig und F. Möglich

(Mit 6 Abbildungen)

Geheimrat Eduard Grüneisen zum 70. Geburtstag gewidmet

### Inhaltsübersicht

Im Anschluß an Arbeiten von Alburger gelang es, Entwicklerlösungen mit hohen pH-Werten herzustellen, die auch bei Zugabe von Fixiermitteln haltbar bleiben. Die so entstehenden Fixierentwickler wurden eingehend untersucht. Aus den Ergebnissen kann eine Reihe von Schlüssen gezogen werden über die Kinetik des photographischen Entwicklungsprozesses. Insbesondere ergibt sich, daß es sich bei dem Entwicklungsprozeß um Eintreffer-Vorgänge zwischen Entwicklermolekülen und der Oberfläche der zu entwickelnden AgBr-Körner handelt.

Die Vereinfachung der photographischen Arbeitsgänge war schon oft ein Ziel der Laboratoriumsarbeit. Statt drei Bädern — der Entwicklung, der Zwischenwässerung und der Fixierung — nur noch ein einziges anzuwenden, das beide Teilvergänge ermöglicht, wurde bereits vor über 50 Jahren versucht<sup>1)</sup>. Solche Versuche sind immer wieder gemacht worden<sup>2)</sup>, ohne jedoch zu brauchbaren Ergebnissen geführt zu haben. Eder<sup>3)</sup> meint darum, daß sich alle Autoren darüber einig sein müßten, daß diese Methode bei unseren hochempfindlichen Schichten unmöglich sei. Die bisherigen Nachteile waren vor allem, daß nur in Bädern extrem hoher Alkalität gleichzeitig entwickelt und fixiert werden konnte und dabei Schichterweichung, Unschärfe, mangelndes Auflösungsvermögen und ein erheblicher Empfindlichkeitsrückgang auftrat. Zugleich besaßen die Lösungen sehr geringe Haltbarkeit, oft nur von wenigen Stunden. Wir wollen im folgenden nun von unseren Versuchen berichten, den kombinierten Arbeitsgang in einem einzigen Bade zu ermöglichen — alle die genannten Nachteile zu vermeiden — darüber hinaus sogar eine Empfindlichkeitssteigerung und Kornverfeinerung zu erzielen. Wir glauben auch einen ersten Schritt zum Verständnis der interessanten Wechselbeziehung zwischen Entwicklung und Fixierung getan zu haben und meinen gerade hierdurch den Schlüssel zu der so lange vergeblich gesuchten Lösung gefunden zu haben.

<sup>1)</sup> Ellon & Co., DRP., zitiert Jahrb. f. Photogr., 1900, S. 550.

<sup>2)</sup> Wentzel, Die phot.-chem. Industrie, S. 248 in Techn. Fortschrittsber., Bd. 10, Verlag Steinkopff 1926.

<sup>3)</sup> Eder, Ausführl. Handb. d. Photographie, Bd. III, S. 175, Knapp 1930.

Wir gingen von den Ergebnissen von Alburger<sup>1) 5) 6) 7)</sup> aus, der in den letzten Jahren durch die Einführung von bestimmten Puffer-Lösungen in photographische Entwickler einen wesentlichen Fortschritt in der chemischen Filmbearbeitung erzielt hatte. Die Frage der Konstanthaltung des pH-Wertes in den kombinierten Lösungen ist nämlich äußerst wichtig. Bei Zufügung von Ätzalkalien in so hohen Konzentrationen, wie sie zur Erzielung großer Entwicklerapiditäten in den alten Rezepturen angegeben werden, steigt der pH-Wert auf nicht mehr meßbare Werte. Die Alkalien zersetzen das Fixieratron in kurzer Zeit. Darum wandten wir in unseren Bädern hochkonzentrierte Puffer leichtlöslicher amphotroper Metallsalze an, von denen Alburger u. a. das Kalialaun bereits für Entwicklung von Ton-aufzeichnungen untersucht hat. Diese Puffer haben die Eigenschaft, die Alkalität der Lösungen relativ niedrig zu halten, indem sich ein Gleichgewicht zwischen Aluminiumhydroxyd, Aluminiumsäure und Aluminat einstellt, das stark nach der Seite des Aluminats verschoben ist. Es sind nur geringe Mengen freier OH-Ionen vorhanden, diese genügen jedoch völlig zur Ionisierung der Entwicklungssubstanz. Die Gleichgewichtsreaktion liefert bei Verbrauch der OH-Ionen diese in beliebiger Menge nach. Die von uns benutzten Bäder, die z. B. zusammen mit Kalialaun 30 g Natriumhydroxyd pro Liter enthielten, zeigten einen pH-Wert von nur 11,5, was bedeutet, daß 29,92 bis 29,96 g Natriumhydroxyd als Aluminat chemisch gebunden ist und nur 0,04–0,08 g frei. Schematisch läßt sich dieser Vorgang etwa folgendermaßen darstellen:



Diese Bäder zeigten bei Verwendung von Hydrochinon als Entwicklungssubstanz trotz Fixieratronzusatz eine tagelange Haltbarkeit im offenen Becherglas.

Außer Aluminatpuffern untersuchten wir die Eigenschaften von Zinkat- und Plumbitpuffern sowie einer Kombination von Aluminat-Plumbit-Entwicklern und Fixierentwicklern und konnten eine Steigerung der Gamma- und der maximalen Schwärzungswerte gegenüber den nur Aluminium enthaltenden Bädern beobachten. Das Chromit-Ion nun, das bisher als extrem instabil galt, erwies sich sogar als besonders wirksam und unter gewissen Bedingungen haltbar in Kombination mit unseren Bädern und wurde darum Gegenstand einer besonderen Untersuchung, über die später berichtet wird.

All diesen Puffern ist gemeinsam, daß ihre Wirkung sich keineswegs nur auf die Konstanthaltung des pH-Wertes der Lösungen oder ihrer sogenannten Regenerierung beschränkt, sondern daß sie einen spezifischen Einfluß auf den Entwicklungs vorgang besitzen. Ein Hydrochinonentwickler, der mit Kalialaun-Ätzatron gepuffert war, entwickelte in der gleichen Zeit eine wesentlich höhere Schwärzung auf Agfa-Kino-Positiv-Film als der gleiche Entwickler, der mit Natriumhydroxyd allein auf den gleichen pH-Wert gebracht war.

Vielelleicht hat Alburger diese Eigenschaft der Puffer durch die Namensgebung seiner Lösungen andeuten wollen, die er nach dem Puffer nennt: „RCA-Aluminat-Developer“<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Alburger, J. R., RCA-Aluminate Developers. J. Soc. Mot. Pict. Engrs. 1939, 296–314.

<sup>2)</sup> Radio Corporation of America, Perfectionnements aux revelateurs photographiques et aux procédés de développement photographiques. Franz. Patent Nr. 849548 v. 27. 1. 39. — <sup>3)</sup> Alburger, J. R., Process of photographic development. Amerik. Patent Nr. 2199903 v. 7. 5. 40.

<sup>4)</sup> —, Photographic Developer. Amerik. Patent Nr. 2199904 v. 7. 5. 40.

Der Gamma-Wert unserer Prüfstreifen wurde mit dem Goldberg-Densographen, der Schleier mit dem Mikrophotometer von Schmidt und Haensch und der pH-Wert mit dem Ultraionographen von Lautenschläger gemessen.

Wir komponierten unsere Bäder nach der üblichen Art: Entwicklungssubstanz, konservierendes Mittel, schleierverhütendes Mittel und fügten Fixiersubstanz zu.

### 1. Einfluß verschiedener Metallpuffer

Kalialaun, Zinksulfathydrat, Bleinitrat, Zinkchlorür und eine Kombination von Bleinitrat und Kalialaun wurden als Puffer in unserem Entwickler verwendet. Dabei zeigten sich folgende Resultate: Zweiwertiges Zinn verursachte wegen seiner zu starken Reduktionskraft eine sofortige völlige Schwärzung der Schicht. Der Bleientwickler ergab das höchste Gamma, allerdings in der Kombination mit Fixiernatron auch einen starken Schleier.

Diesen Entwicklern wurde nun die gleiche Menge Fixiernatron hinzugegeben und in diesem Bad fixierentwickelt.

Hier folgt das Ergebnis:

Entwickler	Fixierzeit	Gamma	max. Schwärzung	Schleier
I. Al . . . .	2'20"	1,65	3,0	0,2
II. Zn . . . .	1'55"	2,0	3,3	0,23
III. Pb . . . .	2'55"	1,85	3,3	0,46
IV. Pb—Al . .	2'45"	1,67	3,1	0,18

Aus den günstigen Ergebnissen dieser Zusätze kombinierten wir sodann einen Zink-Aluminium-Fixier-Entwickler, der die vorgenannten Lösungen an Rapidität und Steilheit übertrifft und als bisher bestes Rezept für die Fixierentwicklung von Positiv-Material noch ausführlich untersucht werden soll.

Wir versuchten Zink auch als positives Komplex-Ion zu verwenden und erzielten mit  $Zn(NH_3)_6^{2+}$  in einem Metol-Negativ-Entwickler bei  $pH = 9,7$  ausgezeichnete feinkörnige Bilder. Unsere Arbeiten in dieser Richtung sollen weitergeführt werden und es sollen solche Komplexe herausgefunden werden, die sowohl auf den Entwicklungsorgang wie auf den Fixierungsvorgang günstig wirken.

### 2. Die Rolle der verschiedenen Komponenten

Die besonderen Verhältnisse der kombinierten Bäder veranlaßten uns jedoch, zuerst die Rolle verschiedener Komponenten zu untersuchen, die in reinen Entwicklerlösungen angewandt werden. Das Fixier-Entwicklungsbad enthält nach Gebrauch die gesamte Brommenge der Schicht, die zum Teil durch den Entwicklungsorgang, zum Teil durch den Fixierungsvorgang frei gemacht wird. Trotzdem ist der Kaliumbromid-Zusatz zum Fixierentwickler bedeutungsvoll, da nach Angaben von Lehmann<sup>8)</sup> nach Entwicklung von 30 m Kinopositiv-Film im Liter der Brom-Ionen-Gehalt einem Kaliumbromidzusatz von 0,55% entspricht, etwa der gleichen Menge, die anfangs zur Konstanthaltung der Entwicklungsgeschwindigkeit dienen soll. Unsere Versuche bestätigen dies ebenfalls.

Als Entwicklungsbeschleuniger erprobten wir Phenosafranin (9-Phenyl 2,7-Diaminenaphaziniumhydroxyd) und fanden hierdurch in unseren Hydrochinon-Fixier-

<sup>8)</sup> Lehmann, E., Photographische Chemie, S. 117, in Handb. d. Photographie von H. W. Vogel, Bd. I/1, Unicn, Berlin 1928.

entwickeln eine Steigerung der Rapidität, wie andere Autoren auch <sup>9)</sup> <sup>10)</sup>. Der Gamma-Wert stieg von 2,0 auf 2,3 entsprechend der Theorie von James <sup>11)</sup>, der dies durch den Einfluß des basischen Farbstoffes auf die elektrokinetische Potentialsperre an den Silberhalogenidkörnern erklärt. Bei Glyzin mit einfach negativ geladenen Ionen fanden wir, wie erwartet, keine Entwicklungsbeschleunigung.

Die Wirkung des Phenosafranins erhöhte sich bei Temperatursteigerung auf 30°. Diese Temperatur wählten wir aus noch anderen Gründen als Arbeitstemperatur (die gebende Wirkung des Aluminiums gestattet ohne Schädigung der Schicht diese Temperatursteigerung), nämlich wegen der Erhöhung von Gamma und maximaler Schwärzung und bei gleichzeitiger Verkürzung der Fixierzeit in dem von uns angewandten Konzentrationsbereich, wie Crabtree <sup>12)</sup> gezeigt hat. Der letzgenannte Vorteil ist bei höheren Konzentrationen hinfällig, wie aus Kurven von Sheppard <sup>13)</sup> hervorgeht.

Durch Spurenzusatz von Thallium-Ionen konnten wir einen bis zu 50% betragenden Beschleunigungseffekt auf die Entwicklung und interessanterweise auch auf die Fixierung erzielen und hierdurch die praktische Brauchbarkeit unserer Verfahren verbessern. Die optimalen Konzentrationen des Zusatzes betragen  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  molaren Thallium-Carbonat. Der Effekt ist nicht identisch mit dem reinen Entwicklungsbeschleunigungseffekt durch makroskopische Mengen der gleichen Substanz, zumal hierbei eine Verlangsamung der Fixierung auftrat. Auch bei diesem Effekt ist die Anwesenheit des Metallpuffers ausschlaggebend.

Statt Kaliumbromid verwandten wir in gewissen Kombinationen Benzimidazol <sup>14)</sup> <sup>15)</sup> und stellten außer der schleierherabsetzenden Wirkung auch eine Steigerung des Gammawertes in dem Hydrochinon-Fixier-Entwickler fest, die der Größenordnung nach dem Einfluß des Phenosafranins entspricht und sich dieser Wirkung addiert. Leider vermindert diese Komponente die Haltbarkeit der Lösungen und hat nach zwei Tagen das Entwicklungsvermögen der Bäder vollständig zerstört. Nitrobenzimidazol zeigte einen zum Teil noch nicht deutbaren Einfluß auf die beiden Vorgänge und soll darum gesondert abgehandelt werden, da sich interessante theoretische Fragen an diese Versuchsergebnisse knüpfen.

### 3. Neue Entwicklungssubstanzen

Wir versuchten, das Problem haltbarer Rapid-Fixerentwickler auch dadurch zu lösen, daß wir hochrapide neue Entwicklungssubstanzen darstellten, die wegen der Häufung ihrer funktionellen Gruppen im Molekül ohne Alkali bereits im neutralen Gebiet entwickeln mußten, und die wir selbst synthetisierten.

So erprobten wir u. a.

2-4-6-Triaminophenol

2-4-Diaminoresorcin

2-4-6-Triaminoresorcin

2-5-Diaminotoluol.

<sup>9)</sup> Lüppo-Cramer, Entwicklungsbeschleunigungen. Photogr. Korresp. 75, 81 (1939). — <sup>10)</sup> Wulff, P. u. K. Seidel, Adsorption als Primärvorgang d. photogr. Entwicklung. Z. wiss. Photogr. 28, 239 (1930).

<sup>11)</sup> James, T. H., Mechanism of development. Kodak Mitt. Nr. 707, 701—719 (1938).

<sup>12)</sup> Crabtree u. Hart, Saure Härtefixierbäder. Photogr. Ind. 28, 928—931 (1933). Kodak Mitt. Nr. 396.

<sup>13)</sup> Sheppard, Eliot u. Sweet, J. Franklin Inst. 196, 48 (1923).

<sup>14)</sup> Gossler, DRP. 598195 vom Jahre 1931.

<sup>15)</sup> —, DRP. 594712 vom Jahre 1932.

Die drei ersten Substanzen entwickelten, wie erwartet, bereits in sehr niedrigem pH-Bereich, so ergab Triaminophenol bei  $p_H = 5,87$  in 60 sec. ein kräftiges Bild auf Positiv. Durch Hinzufügen von Fixiernatron und Sulfit stieg der pH-Wert auf 6,3 und eine Fixierentwicklung ging in 5 Minuten vor sich. Leider nur besitzen die anderen genannten Substanzen zufällig alle eine spezifische Empfindlichkeit gegen alle von uns untersuchten Fixiermittel: Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumrhodanid, Thioharnstoff und Zyankalium.

Diaminotoluol ergibt übrigens in der vorgenannten Aluminatkombination einen ausgezeichneten Schnellentwickler, der in 5–8 Sekunden ein durchgezeichnetes Positiv entwickelt.

#### 4. Abstimmung

Einer der Vorteile eines Fixierentwicklers ist es, daß Entwicklungs- und Fixiervorgang sich gegenseitig so begrenzen, daß ein konstantes Entwicklungsgamma erreicht werden kann, was im Großbetrieb wesentlich zur Erzielung einheitlicher Kopien beitragen kann. Im geringen Umfang allerdings läßt sich auch ein fertiger Fixierentwickler auf ein gewünschtes Gamma einstellen, nämlich durch Veränderung der Temperatur des Bades und des Bewegungszustandes. Diese Einflüsse auf die Kinetik des Entwicklungs- und des Fixievorganges überlagern sich je nach der Art des Filmmaterials, insbesondere entsprechend seiner Schichtdicke in verschiedener Weise, und müssen experimentell eimittelt werden.

Der Fixievorgang allein in bezug auf seine Abhängigkeit von Konzentration des Natriumthiosulfats und von der Temperatur ist von Sheppard, Elliot und Swet<sup>16)</sup> untersucht worden. Die gefundenen Kurven sind in Hay-Rohrs Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie<sup>16)</sup> Bd. V, S. 335ff. zu finden. Man erkennt aus diesen Kurven, daß im Bereich zwischen 5% und 15% Fixiernatronkonzentration die Fixiergeschwindigkeit noch stark temperaturabhängig ist. Gerade diese Konzentrationen sind in unseren Fixierentwicklern vorhanden. Bei höheren Konzentrationen wird der Temperatureinfluß wesentlich geringer. Der Einfluß der Badbewegung auf den Fixievorgang ist ebenfalls groß. Hochgradige Bewegung des Bades verkürzt die Fixierzeit in unseren Bädern gegenüber dem unbewegten Bad um 35–45%. Durch diese Verkürzung der Behandlungszeit wird nun natürlich wieder der Entwicklungsvorgang beeinflußt, nämlich zunächst in dem Sinne, daß dem Entwicklungsvorgang weniger Zeit gegeben wird. Andererseits wirken sowohl Temperaturerhöhung wie Badbewegung auch direkt auf den Entwicklungsvorgang ein. Der Temperatureinfluß ist nach der Art der Entwicklungsubstanz, der Schichtdicke und anderer Faktoren verschieden. Eindeutige Werte hierfür konnten wir in der Literatur nicht finden. Der Einfluß der Bewegung auf den Entwicklungsvorgang wurde in einer früheren Arbeit von einem von uns untersucht<sup>17)</sup>, deren Ergebnis darin besteht, daß auch bei stark verdünnten Entwicklern durch gesteigerte Bewegung eine erhöhte Steilheit und eine bessere Chemikalienausnutzung erzielt wird.

Faßt man diese Überlegungen zusammen, so ergibt sich: erhöhte Temperatur und erhöhte Bewegung zweifellos den Fixierentwicklungs vorgang erheblich ab. Der Einfluß auf die Steilheit der Entwicklung ist ungewiß, da sich nicht generell

<sup>16)</sup> Hay-Rohr, Handb. d. wissenschaftl. u. angew. Photogr., Bd. V, S. 335ff., Springer 1932.

<sup>17)</sup> Maetzig, K., Développement mécanique des couches photographiques en particulier des bandes de films cinématographiques. B. F. 880085 v. 18. 12. 42.

voraussagen läßt, ob durch erhöhte Bewegung die Steigerung der Steilheit oder ihre Verringerung durch die Abkürzung des Fixierorganges die Überhand gewinnt.

Wir führten dementsprechend Versuche mit Negativ-(Agfa-Superpan)- und Positiv-Kinofilm aus, bei denen das Bad in zwei verschiedenen Bewegungszuständen, nämlich zuerst unbewegt, dann durch ein Rührwerk hochbewegt und bei zwei Temperaturen, nämlich bei  $18^{\circ}$  und bei  $30^{\circ}$  angewandt wurde. Als Fixierentwickler wurde eine Aluminat-Glyzin-Kombination benutzt. Durch geringeren Fixiermatrizegehalt wurde die Ausfixierzeit verlängert, um die Versuchsfehler klein zu halten. Wir maßen Gamma, Maximalschwärzung ( $S_m$ ) und Ausfixierzeit. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle niedergelegt worden (1025—1027).

18 Grad						
	unbewegt			bewegt		
	Gamma	$S_m$	Zeit	Gamma	$S_m$	Zeit
Positivmaterial . . .	0,99	—	120 sec	0,9	—	75 sec
	1,3	2,35	135 sec	1,2	2,0	85 sec
Negativmaterial . . .	0,55	2,4	9,5 min	0,6	2,45	8 min
30 Grad						
Positivmaterial . . .	1,2	—	90 sec	1,0	—	50 sec
	1,5	2,65	90 sec	1,3	2,2	55 sec
Negativmaterial . . .	0,6	2,65	5,5 min	0,7	2,8	3,5 min

Es ist also ein unterschiedliches Verhalten bei Negativ- und Positiv-Material bezüglich der Bewegung festzustellen, d. h. bei dem Negativ überwiegt der Einfluß auf die Entwicklung, während bei dem Positiv der Einfluß auf die Fixierung überwiegt. Der Einfluß der Temperatur und die Behandlungszeitverkürzung verläuft bei beiden Materialien gleichsinnig. Beim Positivmaterial steigt er erhöhte Temperatur den Gammawert und die Maximalschwärzung, während erhöhte Bewegung diese verringert. Der Bewegungseinfluß ist aber entsprechend den obigen Ausführungen nicht annähernd so stark wie beim reinen Entwickler, dagegen ist beachtlich, daß die Behandlungszeit durch Bewegung um etwa 45% herabgesetzt wird. Beim Negativmaterial ist der Einfluß der Bewegung auf Gamma und Schwärzung annähernd gleich Null, während erhöhte Temperatur Gamma und Schwärzung erhöhen. Durch gesteigerte Bewegung kann die Behandlungszeit um 35% herabgesetzt werden.

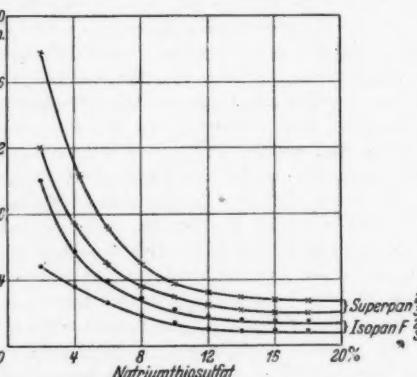


Abb. 1. Fixierzeiten von Agfa-Superpan und Isopan in Fixierbädern verschiedener Konzentration bei  $20^{\circ}$  und  $30^{\circ}$

rend erhöhte Temperatur Gamma und Schwärzung erhöhen. Durch gesteigerte Bewegung kann die Behandlungszeit um 35% herabgesetzt werden.

Bei keinem der vielen, bisher in der Literatur bekannt gegebenen Fixierentwicklungsbädern haben wir eine Angabe darüber gefunden, für welches Platten-

oder Filmmaterial das Rezept ausgearbeitet worden ist. Daß diese Angabe überall fehlt, zeigt deutlich, daß man sich der Tatsache nicht bewußt war, daß verschiedene Materialien, die durch einen bestimmten Entwickler in gleicher Zeit zu gleichem Gamme entwickelt werden, trotzdem einen verschieden zusammengesetzten Fixierentwickler verlangen. Die Nichtbeachtung dieser fundamentalen Tatsache erklärt die Nichtreproduzierbarkeit vieler Rezepturen, soweit diese Nichtreproduzierbarkeit nicht schon durch eine geringe Haltbarkeit und Inkonstanz der Lösungen zu erklären ist. Der Einfluß der Schichtdicke auf den Fixievorgang ist es in allererster Linie, der hierbei eine Rolle spielt. In dem folgenden Diagramm (Abb. 1) ist für die beiden Materialien Agfa-Superpan und Agfa-Isopan-F die Abhängigkeit der Fixierzeit von der Natriumthiosulfatkonzentration dargestellt (bei 20° und 30°). Der pH-Wert der Bäder wurde dabei auf 11,5 gepuffert, damit annähernd die gleichen Versuchsbedingungen geschaffen wurden, wie sie in den Fixierentwicklern herrschen und die starke pH-Abhängigkeit der Fixierzeit nicht als Fehler auftritt.

Nehmen wir also zunächst einmal an, die beiden untersuchten Materialien ergäben bei gleichen Entwicklungszeiten in einem reinen Entwickler die gleiche Entwicklungssteilheit, und nehmen wir weiter an, derjenige Fixierentwickler, der die gleiche Steilheit auf Superpan bei 20° hervorbringt, enthält 10% Thiosulfat, so lehrt das Diagramm 1, daß der Fixierentwickler für Isopan zur Erzielung der gleichen Leistung nur 5,5% Thiosulfat enthalten darf. Da aber die Voraussetzung, daß nämlich beide Materialien in reinen Entwicklern sich gleich verhalten, nicht zutrifft, muß der Fixierentwickler auch noch entsprechend diesem Unterschied bezüglich seines Fixiernatrongehaltes korrigiert werden.

Als Beispiel für eine solche Abstimmung nennen wir die Luftbildemulsion Aeropan, für welche wir Fixierentwickler-Rezepturen zu finden versuchten. Die Suche nacheiner geeigneten Komposition lieferte eine Kurvenschar, aus der in übersichtlicher Weise die prozentuale Zusammensetzung der wichtigsten Komponenten für alle Gammawerte abzulesen sind.

Vorversuche mit den gebräuchlichen Metol-Hydrochinon-Entwicklern ergaben Entwicklungssteilheiten bis zu 1,65. Die Fixierkurven in auf 11,5 gepufferten Lösungen wurden aufgenommen (Abb. 2). Sodann untersuchten wir die

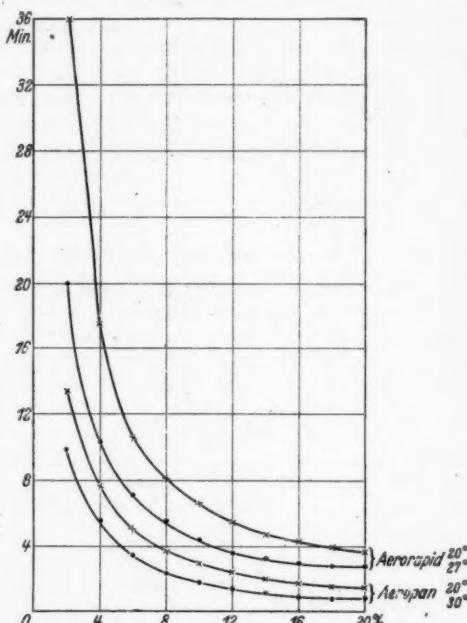


Abb. 2. Fixierzeit von Aeropan und Aerorapid in Abhängigkeit von der Fixiernatronkonzentration in Lösungen, die auf pH=11,5 gepuffert sind

Entwicklungssteilheit und die maximale Schwärzung dieses Materials in Abhängigkeit von der Behandlungszeit in einem Hydrochinon-Alaun-Fixerentwickler bei verschiedenen Fixierbad-Konzentrationen. Die Aufnahme dieser Gamma-Zeitkurven wurde so ausgeführt, daß die Entwicklung bzw. Fixierentwicklung jeweils

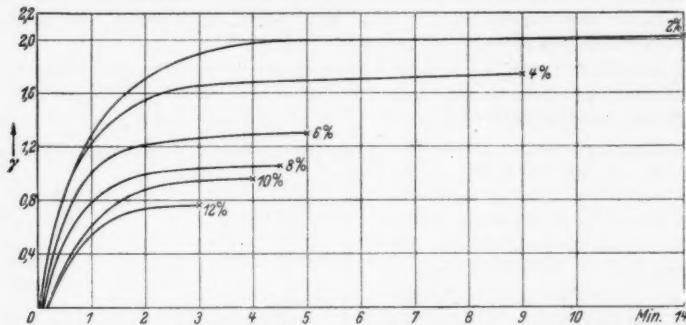


Abb. 3. Entwicklungssteilheiten bei verschiedenen Entwicklungszeiten und Fixieratrontront Konzentration von Aeropan in einem Hydrochinon-Aluminat-Fixer-Entwickler

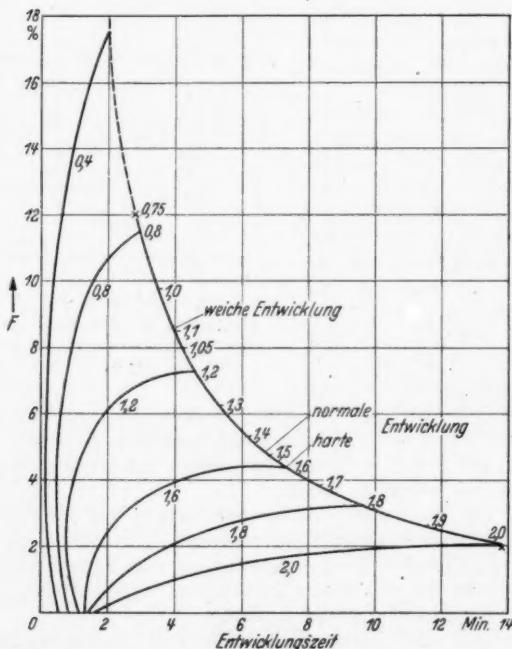


Abb. 4. Kurven gleichen  $\gamma$ -Wertes von Aeropan bei verschiedenen Fixieratrontront Konzentrationen und Behandlungszeiten in einem Hydrochinon-Aluminat-Fixer-Entwickler

in einem 5 proz. Essigsäurebad abgestoppt wurde, ehe die Restfixierung in dem reinen Fixierbad vorgenommen wurde (Abb. 3).

Die Fixiernatron enthaltenden Bäder ergeben proportional verlaufende Kurven, die einen sehr deutlichen Stop zeigen, wenn nämlich der Fixievorgang beendet ist. Hierauf kommen wir weiter unten noch zu sprechen.

Aus diesen Kurven läßt sich eine übersichtliche Darstellung aller Ansatzmöglichkeiten für das Material Aeropan gewinnen (Abb. 4). Diese Abbildung stellt Kurven gleichen Gammawertes bei verschiedenen Fixiernatron-Konzentrationen und Behandlungszeiten dar. Die diese begrenzende Linie ist gleichzeitig die Fixierkurve und läßt erkennen, welcher Prozentsatz am Fixiernatron zur Erzielung eines gewünschten Gammawertes erforderlich ist und in welcher Zeit dieser Wert in dem solchermaßen komponierten Bade erreicht wird. Der normalerweise verlangte Gammawert von 1,5 wird hiernach mit 5% Fixiernatron in 7 Minuten erreicht, übrigens der Hälfte der Zeit, die nach dem bisher üblichen Verfahren möglich war.

### 5. Anwendungsmöglichkeiten der Fixierentwickler

Die technischen Vorteile, die durch erhöhte Schnelligkeit, Laiensicherheit durch automatische Beendigung des Prozesses, geringe Temperatur- und Bewegungsabhängigkeit und Steigerung der Leistung der Entwicklungsmaschinen erwachsen, liegen auf der Hand. Als Anwendungsgebiete des neuen Verfahrens kommen alle photographischen Prozesse in Betracht, die in besonders kurzer Zeit ausgeführt werden müssen, z. B. die Röntgenphotographie während Operationen. Doch auch für die Amateurphotographie und die Bearbeitung von Kinofilm sind erhebliche Vorteile aus diesem Verfahren zu erwarten. Die Leistung der jetzt üblichen Entwicklungsmaschinen ließe sich hiermit auf das Doppelte steigern, wenn man sich entsprechender Schnelltrocknungsverfahren bedient. Die Qualität der fixierentwickelten Schichten ist den mit den bisher üblichen Methoden behandelten ebenbürtig, zum Teil sogar überlegen. Die Fixierentwicklung gestattet es, aus den Negativen höhere Empfindlichkeit herauszuholen als die Feinkörnentwicklung. Die Feinkörnigkeit echter Feinkörnentwicklung wurde bisher nicht erreicht, dagegen ist sie der bisher angewandten Kinonegativ-Entwicklung (Metol-Borax) etwa gleichwertig bei einem erheblichen Zeitgewinn. Bei der Positiv-Entwicklung hat man gelegentlich mit einer leichten Schichttrübung zu kämpfen.

### 6. Die Kinetik des Fixier-Entwicklungs-Vorganges

Um einen Einblick in die Art zu gewinnen, wie Entwicklung und Fixierung nebeneinander ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen, nahmen wir für einen reinen Entwickler und mehrere Fixierentwickler steigender Fixiermittel-Konzentration Gamma-Zeitkurven auf. Hierbei wurde die Entwicklung bzw. Fixierentwicklung jeweils in einem 5 proz. Essigsäurebad abgestoppt, ehe die Restfixierung in dem reinen Fixierbad vorgenommen wurde. Als Entwickler wurde eine Hydrochinon-Metol-Kombination mit Zinkatpufferung verwendet. Das Ergebnis sind die Kurven der Abb. 5, aus denen ersichtlich ist, daß der Entwicklungsvorgang nicht etwa beendet ist, ehe die Fixierung wirklich einsetzt, sondern die Schwärzung bis zur völligen Ausfixierung ansteigt. So beweisen unsere Versuche, daß im Innern der Körner ohne Empfindlichkeitsverlust entwickelbare Silberkeime vorhanden sind.

Die Versuche von Belliot<sup>18)</sup><sup>20)</sup><sup>21)</sup>, auf denen Falla, Debout, Hautot aufbauen, scheinen die Existenz zweier Arten latenter Bilder zu beweisen. Das eine ist durch Chromsäure zerstörbar, das andere nicht.

Das durch Chromsäure zerstörbare externe Bild wird durch Eisenoxalat und alle anderen Entwickler entwickelt, während das interne Bild sich nur von Diaminen und zwar nach 1000—100000fach stärkerer Belichtung entwickeln lässt.

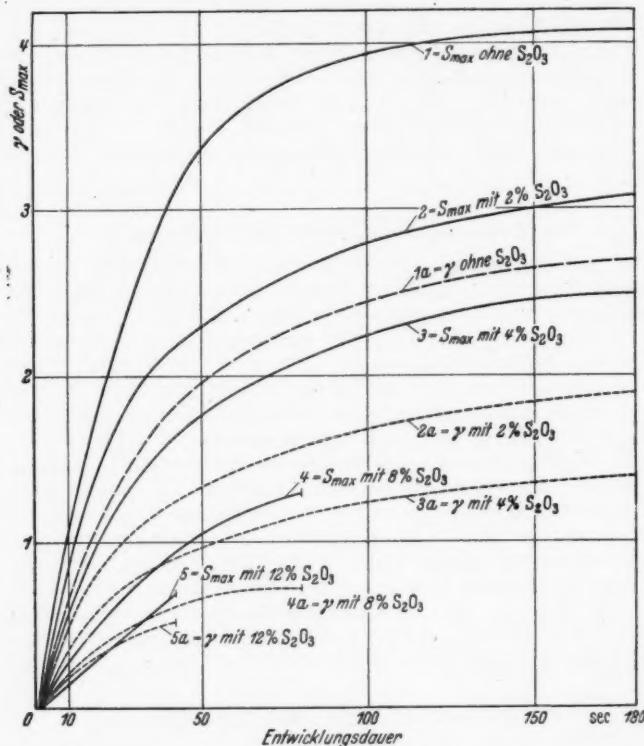


Abb. 5

- <sup>18)</sup> Debout, R., Solarisation et deuxième renversement de la courbe de noircissement. Bull. Soc. Roy. Sc. Liège, T. 10, Nr. 1, 16. 1. 1941, S. 90—98.  
<sup>19)</sup> — Action de l'acide chromique sur l'image latente. Bull. Soc. Roy. Sc. Liège, T. 10, Nr. 5, 23. 5. 1941, S. 332—342.  
<sup>20)</sup> Hautot, A., Qualité de l'image latente; transformation réciproque des deux images attentes. Bull. Soc. Roy. Sc. Liège, T. 11, Nr. 4 u. 7, 16. 4. u. 16. 7. 1942, S. 238 bis 255 u. S. 404—418.  
<sup>21)</sup> Hautot, A. u. L. Falla, La formation de l'image photographique et l'effet Herschel. Bull. Soc. Roy. Sc. Liege, T. 11, Nr. 5 u. 6, 21. 5. u. 16. 6. 1942, S. 299—310 u. S. 347—365.

Unsere Fixierentwicklungsversuche geben uns nun eine Handhabe, diese Annahmen zu bezweifeln. Gäbe es nämlich wirklich ein externes und ein internes latentes Bild, so müßte bei unseren Versuchen bereits nach dem ersten Angreifen des Fixiermittels die Entwicklung stoppen. Wenn das Fixiermittel die Silberkeime auch nicht auflöst, so trennt es sie doch vom Kristall ab. Unsere Kurven und auch mikrophotographische Studien, über die demnächst berichtet wird, beweisen aber, daß jedes Korn noch bis kurz vor seiner völligen Auflösung entwickelbar ist und zwar ohne jede Überbelichtung, so daß wir im Sinne der Lütticher Autoren in jedem Augenblick ein externes Bild entwickeln.

Nach unserer Meinung gibt es nicht ein externes und ein internes latentes Bild, sondern nur zwei Arten der Entwicklung, nämlich die chemische und die physikalische, und die von den genannten Autoren berichteten Beobachtungen lassen sich allein hierdurch erklären.

Aus der Abb. 5 wurde die Abb. 7 umgezeichnet, die Kurven gleichen Gamma-werte für verschiedene Fixiermittel-Konzentrationen bei verschiedenen Behandlungszeiten zeigt. Die Grenzkurve in Abb. 7 zeigt an, welche Gammawerte höchstens in diesem Bade erreicht werden können und ist identisch mit der reinen Fixierkurve.

Die Abb. 6 ist ebenfalls eine Umzeichnung der Abb. 5, wobei eine Kurvenschar erhalten wurde, deren jede Einzelkurve eine bestimmte Fixierentwicklungszeit darstellt. Das Diagramm gibt dann Antwort auf die Frage, welche Maximal-schwärzung bei gegebener Fixierentwicklungszeit und Fixieratronkonzentration noch erreicht werden kann.

Aus diesen experimentellen Beobachtungen können wir eine Reihe von grund-sätzlichen Ergebnissen ableiten, die wir im folgenden kurz skizzieren wollen. Die sich hier anbahnenden Erkenntnisse halten wir jedoch nicht für völlig gesichert. Aus diesem Grunde und weil diese Dinge von größter Bedeutung für die von uns gefundenen Fixier-Entwicklungs-Rezepte sind, wollen wir ihnen noch in allen Einzelheiten nachgehen. Anders als bei den Untersuchungen von James<sup>11)</sup> bei oxydationsproduktfreien negativen Entwickler-Ionen finden wir, daß unsere Entwickler praktisch von Anfang an eine Entwicklungs-Zeitkurve besitzen, die als eine einfache *e*-Funktionskurve gedeutet werden kann, d. h. die durch den Entwicklungsprozeß bedingte Abnahme des Bromsilbers in der Schicht ist proportional zu  $e^{-kt}$ , eine Eigenschaft, die sich sonst erst bei langen Entwicklungszeiten einzustellen pflegt. Wir haben diesen Beweis geführt, indem wir die maximale Schwärzung als Funktion der Entwicklungszeit aufgetragen haben. Wir erhalten dabei eine Kurve, die durch  $S_{\max} = 1 - e^{-kt}$  dargestellt werden kann, und zwar bereits nach 5–10 sec. Behandlungszeit.

Es scheint für den Fixierentwickler von ausschlaggebender Bedeutung zu sein, daß dieses *e*-Funktionsgesetz insbesondere für den Beginn des Entwicklungsprozesses gültig ist. Die in der Abb. 5 dargestellte Schwärzungskurve ist mit einem Metol-Hydrochinon-Entwickler gemessen worden. Vergleichen wir dieses Ergebnis mit den Kurven, die James<sup>11)</sup> erhalten hat, so sehen wir, daß unser Ergebnis hiervom völlig abweicht. James erhält für Hydrochinon eine Kurve, die eine ausgesprochene Induktionsperiode hat, während die gleiche Substanz bei uns eine ungewöhnliche Rapidität zu Anfang des Prozesses zeigt.

Offenbar hat die Pufferung mit Hilfe der amphoteren Metalle eine ganz einschneidende Wirkung auf die Kinetik des Entwicklungsprozesses. Der Befund, daß die Entwicklungskurve sich durch eine *e*-Funktion darstellen läßt, bedeutet

nämlich nichts anderes als die äußerst fundamentale Tatsache, daß in jedem Zeitpunkt des Entwicklungsprozesses der Entwicklungsvorgang so abläuft, als ob das

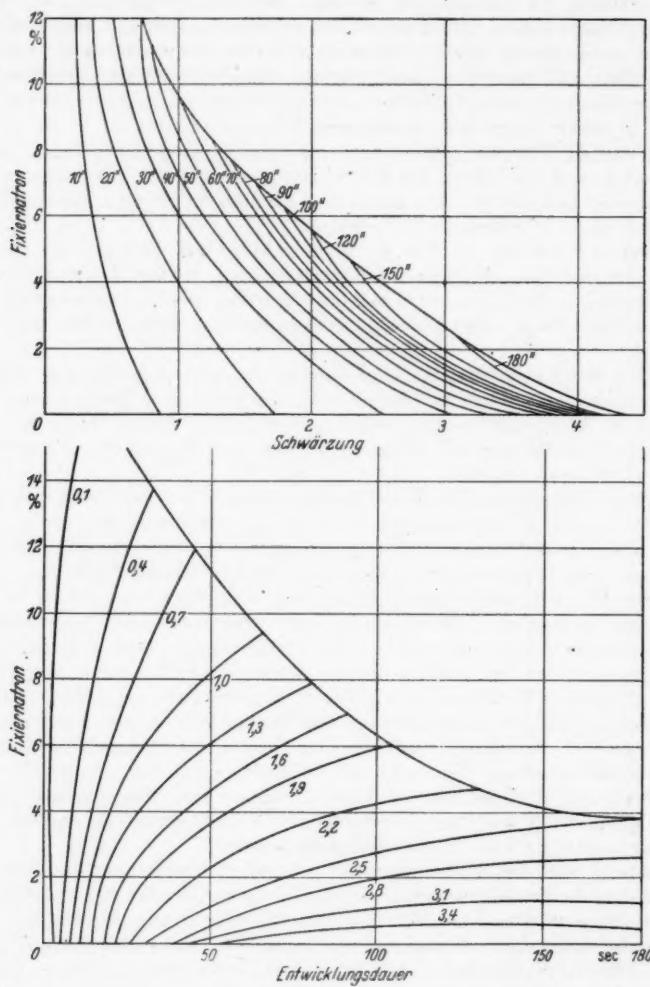


Abb. 6

zu entwickelnde Korn bis zu diesem Zeitpunkt den Entwicklungsprozeß noch gar nicht ausgesetzt gewesen ist. Es kann sich bei diesem Entwicklungsprozeß daher nicht mehr um einen kontinuierlich verlaufenden Vorgang handeln, sondern es

muß sich ein Vorgang einschalten, durch den plötzlich gewissermaßen in einem Elementarakt darüber entschieden wird, ob das belichtete Bromsilberkorn entwickelt wird oder nicht. Der Befund deutet ganz eindeutig auf einen Vorgang hin, der als ein Ein-Treffer-Vorgang zu bezeichnen ist. Ein Korn, das noch nicht getroffen ist, benimmt sich so, als ob es von dem Vorhandensein der Entwicklerlösung noch gar nichts bemerkt hat. Ein anderes Korn, das diesen Treffer bereits erhalten hat, benimmt sich qualitativ völlig verschieden von einem noch nicht getroffenen Korn und kann durch ein nochmaliges Trefferereignis nicht noch einmal verändert werden.

Diese Eigenschaft kann man sich plausibel machen an dem Bild einer Anhäufung von Luftballons, auf die geschossen wird. Ein auch nur einmal getroffener Luftballon schaltet aus der Konkurrenz sofort aus, während die noch nicht getroffenen sich genau so verhalten, als ob auf sie überhaupt noch nie geschossen worden wäre. Dieses Ergebnis folgt zwangsläufig aus der Eigenschaft dieser Entwicklerkurve.

Es ist natürlich sehr die Frage, ob dieser Plötzlichkeit eines Eintreffervorganges nun auch eine sehr plötzlich einsetzende Schwärzung des Kernes entspricht. Dies ist schwer vorstellbar, aber auch gar nicht nötig. Die Vermittlung zwischen der Plötzlichkeit der Entscheidung durch den Eintreffer und dem kontinuierlichen Ablauf des chemischen Entwicklungs vorganges, an dem nach allem, was man weiß, festgehalten werden muß, liefert die Katalytanschauung der Entwicklung. Diese Vorstellung ist von Volmer<sup>22)</sup> begründet worden und verlegt den Entwicklungs vorgang aus der Flüssigkeit in die Grenzfläche, was wir für absolut richtig halten. Volmer nimmt weiter an, daß der einmal eingeleitete Entwicklungsprozeß sich autokatalytisch fortsetzt, also kettenreaktionsmäßig von selbst abläuft, wenn er einmal gestartet ist. Damit wäre schon begründet, daß lediglich einmal entschieden werden muß, ob der Prozeß abläuft oder nicht, und dies geschieht nach unserem Befund durch ein Eintrefferereignis, was aufs beste mit den Vorstellungen Volmers zusammenpaßt.

Es erheben sich aber nunmehr die Fragen: 1. Warum hat James abweichende Resultate erhalten und 2. was für ein Molekül oder was für ein Körper trifft mit dem Silberbromidkorn zusammen, um die autokatalytisch ablaufende Entwicklung einzuleiten. Es wird sich zeigen, daß beide zunächst ganz unabhängig scheinende Fragen doch aus einem einheitlichen Gesichtspunkt beantwortet werden können.

Die Beantwortung der Frage Nr. 2 hat Staude<sup>23)</sup> bis zu einem gewissen Grade bereits vorweggenommen. Staude geht von der häufig gemachten Beobachtung aus, daß alter Entwickler besser entwickelt als frischer. Durch eine Reihe von überzeugenden Untersuchungen, die er selbst beiträgt, kommt er zu dem Schluß, daß zur Entwicklung das Vorhandensein der Oxydationsprodukte des Entwicklers nötig sind. Er formuliert den gelegentlich schon von Luther ausgesprochenen Satz, daß reine Entwicklungssubstanz ohne den Zusatz von Oxydationsprodukten nicht in der Lage ist, belichtetes Silberbromid zu entwickeln. Nach ihm genügt allerdings der schon immer in der Gelatine und in anderen Bindungsmitteln vorhandene Sauerstoff, um eine Entwicklung einzuleiten, d. h. eine ausreichende Anzahl von Molekülen der Entwicklungssubstanz zu oxydieren.

<sup>22)</sup> Volmer, Z. wiss. Photogr. 20, 189 (1921); Photogr. Korresp. 57, 226 (1921); Z. Elektrochem. 35, 555 (1929).

<sup>23)</sup> Staude, H., Beitrag zur Kenntnis des Entwicklungs vorganges. Z. wiss. Photogr. 38, 65, 137 (1939).

Für den Fall der Entwicklung des Hydrochinon kann Staude plausibel machen, daß die Existenz des Oxydationsproduktes Chinon ausreicht, um eine Entwicklung des Silberbromids zu gewährleisten. Von diesem Chinon weiß man, daß es leicht an Grenzflächen adsorbiert wird, da es elektroaffin ist. Andererseits geht Chinon mit dem Hydrochinonmolekül eine Additionsverbindung ein, die als Chinhedron bekannt ist. Dieser Verbindung schreibt Staude nunmehr die für die Entwicklung wesentliche Rolle zu, indem das Chinon der Additionsverbindung für die Haftung an der Oberfläche sorgt, während der Hydrochinonanteil dieser Verbindung die chemische Reaktion übernimmt. Hierbei ist dann aber auch der Vorstellung Volmers insoweit genügt, als das Hydrochinon bei der Reaktion zu Chinon reduziert wird, dieses wird nun selbst zu einem Haftmolekül und sorgt nun seinerseits durch seine Fähigkeit, eine Additionsverbindung eingehen zu können, dafür, daß eine weitere Haftstelle zur Heranführung von Hydrochinon vorhanden ist. Wie man sieht, geht nunmehr die Heranführung von Hydrochinon über die haftenden Chinonmoleküle in geometrischer Progression vor sich. Wenn also erst einmal durch einen Zusammenstoß zwischen Chinhedronmolekül und AgBr-Korn über die Entwicklung entschieden ist, so muß durch die Katalytwirkung die eigentliche Entwicklung zwar nicht momentan, aber immerhin doch sehr plötzlich verlaufen. Plötzlich heißt hier in einem Zeitintervall, das immerhin noch klein ist gegen die Gesamtentwicklung. In unserem Falle würde diese Zeit von der Größenordnung einiger Sekunden sein müssen.

Die Frage Nr. 2 können wir nunmehr beantworten, indem wir Staudes Ergebnisse nicht nur auf andere Entwickler extrapoliieren, sondern ihre Ergebnisse noch allgemeiner fassen: Die Entscheidung über die Entwicklung eines Kernes AgBr wird dadurch herbeigeführt, daß eine Substanz vorhanden ist, die an AgBr adsorbiert wird, und die ihrerseits eine Additionsverbindung mit der Entwicklersubstanz bildet. Diese Substanz wird in vielen Fällen eine Oxydationsstufe der Entwicklungsubstanz selbst sein, wie z. B. das Chinon. Es sind aber auch Fälle denkbar, bei denen es sich um ganz andere Stoffe handelt.

Diese Substanz, welche einerseits durch Adsorption, andererseits durch Addition gebunden ist, wollen wir als Haftbrücke bezeichnen.

Wir kommen nunmehr der Beantwortung der Frage Nr. 1 näher, indem wir bemerken, daß James seine Untersuchungen in extrem gereinigten Entwicklerlösungen vornahm, die arm an oder frei von Oxydationsprodukten waren. Die eigentliche Entwicklung konnte daher erst einsetzen, nachdem sich hinreichend Oxydationsprodukte gebildet hatten. Die Kinetik der Bildung dieser Oxydationsprodukte muß sich demnach der Kinetik der eigentlichen Entwicklung überlagern. Erst wenn sich eine hinreichende Anzahl Moleküle einer Additionsverbindung zwischen Entwickler und Oxydationsprodukt haben bilden können, kann der Entwicklungsprozeß ablaufen. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn man in allen Fällen, in denen keine physikalische Entwicklung eine Rolle spielt, eine enorme Verlangsamung der Entwicklung am Anfang des Vorgangs zu erwarten hat.

Nun weichen aber die Befunde nicht nur von James von den unseren ab, sondern auch viele andere Befunde. Daß die Entwicklungszeitkurve sich im Laufe des Entwicklungsprozesses einer e-Funktionskurve nähert, ist bekannt. Ebenso bekannt ist aber auch, daß zu Anfang der Entwicklung, und zwar über beträchtliche Zeiten hinweg, die Abweichungen von der e-Funktionskurve nicht wegzuleugnen sind. Unser Befund hingegen ist dadurch ausgezeichnet, daß fast vom ersten Augenblick der Entwicklung an der Charakter der e-Funktion in Erschei-

nung tritt. Die geringe Abweichung von dieser Kurve, die in den ersten 10 Sekunden etwa bemerkbar ist, läßt sich plausiblerweise auf die zu Anfang noch nicht vollständige Durchnässung der photographischen Schicht zurückführen, sobald aber diese einigermaßen gewährleistet ist, gibt es auch die vollständige Identität der Schwärzungskurve mit einer  $e$ -Funktionskurve.

Um diese Diskrepanz zwischen unseren Messungen und den früheren Beobachtern zu verstehen, braucht man sich nur vor Augen zu halten, daß wir bei einem verhältnismäßig hohen  $p_{\text{H}}$ -Wert arbeiten, die anderen Untersuchungen aber bei einem weit geringeren Wert der Wasserstoff-Ionen-Konzentration durchgeführt wurden. Bei hohem  $p_{\text{H}}$ -Wert wird aber die Bildung der Additionsverbindung Chinhedron, wie J. Schmidt<sup>24)</sup> bereits feststellte, wesentlich erleichtert. Daher kann wohl angenommen werden, daß in unseren Lösungen immer ausreichende Mengen von Chinhedron vorhanden waren, während sich bei  $p_{\text{H}}$ -Werten, die beträchtlich kleiner sind als die unseren, erst die genügende Anzahl parallel zum Ablauf des Entwicklungsprozesses bilden müssen. Daher wird sich die Kinetik der Bildung dieser Moleküle der Kinetik der Entwicklung überlagern und wir werden Schwärzungskurven erhalten, die nicht als reine Bilder der Kinetik des Entwicklungsprozesses allein anzusehen sind. Erst wenn im Verlauf der Entwicklung sich diese Moleküle in genügender Anzahl angereichert haben, werden wir die Kurve der reinen Entwicklungskinetik erhalten.

Die letzte Frage, die nun erörtert werden muß, ist die, wie es kommt, daß gerade die belichteten AgBr-Körner entwickelbar sind, die anderen aber nicht bzw. nur in beträchtlich geringerem Maße. Hier gibt die Theorie von Mögliche und Rompe<sup>25)</sup> über die Erhöhung der Aktivierungsenergie durch Bestrahlung Auskunft. Das latente Bild ist danach lediglich ein Zustand höherer Adsorptionsfähigkeit, der sich auch durch ein neues Absorptionsgebiet im Bereich sichtbarer oder ultravioletter Wellen bemerkbar macht. Die Einstrahlung, die dieses latente Bild erzeugt, erzeugt gleichzeitig einen Zustand erhöhte Oberflächenenergie. Dieser hat die Erhöhung der Adsorbierbarkeit gewisser Molekülen zur Folge. Während im unbelichteten Zustand die Chinonmoleküle durch die negative Ladung der AgBr-Körner von diesen abgehalten werden, wird die anziehende Kraft zwischen den Körnern und diesen Molekülen vergrößert, wenn die Körner belichtet wurden. Daher kommt in diesem Falle vermehrte Adsorption zustande.

Die Theorie von Mögliche und Rompe ist übrigens auch experimentell wohl begründet durch die Untersuchungen von Hedvall und Mitarbeitern<sup>26)</sup>. Diese konnten nachweisen, daß die Adsorptionsfähigkeit von ZnS und CdS für gewisse organische Substanzen sich beträchtlich ändert, wenn man die ZnS- bzw. CdS-Kristalle belichtet. Dabei zeigte sich vor allem, daß die Fähigkeit dieser Substanzen, Licht zu speichern, eine Parallelie in ihrer Adsorptionsfähigkeit hat. Weiter ergab sich, daß eine Belichtung von ZnS die Adsorptionsfähigkeit erhöht, während bei CdS unter gleichen Bedingungen eine Verminderung beobachtet wurde. Es ist daher nicht unplausibel, anzunehmen, daß die lichtempfindlichen Substanzen der photographischen Schicht sich gegenüber Chinhedron-Molekülen so verhalten, wie dies Hedvall bei gewissen orga-

<sup>24)</sup> Schmidt, Julius, Über Chinone und chinoide Verbindungen. Stuttgart 1907.

<sup>25)</sup> Mögliche, F. u. R. Rompe, Physik. Z. 44, 77. (1943).

<sup>26)</sup> I. A. Hedvall, Forschungen und Fortschritte, 17, 322 (1941) Angew. Chemie 54, 505 (1941); —, und G. Cohn, Kolloid-Z. 88, 225 (1939).

nischen Molekülen gegenüber ZnS gefunden hat. Übrigens waren die Hedwall'schen Untersuchungen der unmittelbare Anlaß für Möglich und Rompe, die dabei auftretenden Vorgänge einer theoretischen Deutung zugänglich zu machen.

Im Gegensatz zum Entwicklungsvorgang ist der Fixievorgang ein kontinuierlich arbeitender Prozeß. Ohne auf Einzelheiten des sehr verwickelt ablaufenden Vorgangs einzugehen, kann man doch wohl sagen, daß der Vorgang in einer allmählichen Auflösung des Kornmaterials beruht, wobei naturgemäß der Prozeß von außen nach innen fortschreitet. Wir haben derartige Fixierkurven nach dem Vorbild von Sheppard<sup>27)</sup> aufgenommen, und zwar wurde der Verlauf der Fixierung mittels Photozelle photometrisch bei verschiedenen Fixiermitteln und unter verschiedenen Bedingungen verfolgt. Wir finden hierbei, daß im wesentlichen die Auflösung des AgBr-Korns proportional mit der Zeit erfolgt, was sehr deutlich auf einen kontinuierlichen Vorgang hinweist. Anfänglich steigt die Kurve sehr schwach, was darauf zurückzuführen ist, daß das Fixierbad erst in die Schicht eindringen muß, und erst dann, wenn dieser Prozeß vorgeschritten ist, die eigentliche Bromsilberauflösung beginnen kann. Diese Behauptung haben wir auch experimentell bestätigen können. Der Fixierprozeß verläuft deutlich völlig anders als der durch Kurve 1 in Abb. 5 beschriebene Entwicklungsvorgang.

Wir sehen in diesem Ergebnis auch den tiefsten Grund für das gute Funktionieren einer kombinierten Entwickler-Fixierlösung. Die Kinetik des Eintreffervorganges ist wegen ihrer Zeitlosigkeit offenbar der einzige Entwicklungsvorgang, der durch einen kontinuierlich verlaufenden Fixierprozeß nicht gestört werden kann. Würde der Entwicklungsprozeß, wie es der Fixierprozeß ja ist, in seinem Verlauf von endlicher Dauer sein, so wäre die Chance, von einem ebenfalls kontinuierlich ablaufenden zweiten Prozeß gestört zu werden, besonders groß. Die von uns angewandte neuartige Form der Pufferung, die zu diesen extremen kinetischen Entwicklungsabläufen führt, muß daher die maximalsten Ausbeuten ergeben, die bei einem solchen kombinierten Prozeß erwartet werden können.

Weiter kann man aus der Beobachtung, daß die entwickelte Schwärzung während des Fixier-Entwicklungsvorganges ständig ansteigt, schließen: Es besteht zu jedem Zeitpunkt des Fixievorganges noch die Möglichkeit, daß bereits anfixierte Korn zu entwickeln.

Unserem Mitarbeiter, Herrn W. Jaenicke, sowie unserer Assistentin Fr. H. Hollenhorst, danken wir für viele wichtige Ratschläge und Hinweise und für wertvolle Mitarbeit.

<sup>27)</sup> Sheppard u. Mees, Untersuchungen über die Theorie des photographischen Proesses. Knapp, Hallze 1912.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 15. 1. 1947.)

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74  
 für den Verlag: Hofrat Dr. Arthur Meiner, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B  
 für den Anzeigenkiosk: Ferdinand Hauckold, Berlin SW 68, Neue Grünstraße 18  
 (Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage G. m. b. H.)